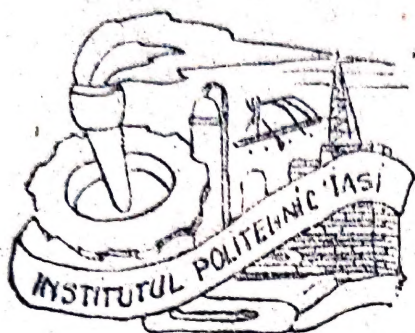


**INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI**  
**FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ**  
Secția Chimie



Conf. dr. A. Popa

Conf. dr. ing. E. Corlățeanu

**TEHNOLOGIE CHIMICĂ GENERALĂ**

**Fascicula I**

**Prelucrarea chimică a cărbunilor, țițeiului  
și gazului metan**

**UZ INTERN**

**IAȘI**

**— 1976 —**

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI  
Facultatea de chimie și inginerie chimică  
Secția Chimie

Conf.dr.A.Popa

Conf.dr.ing.E.Corlățeanu

TEHNOLOGIE CHIMICA  
GENERALA

Fascicola I

Prelucrarea chimică a cărbunilor,  
țițeiului și gazului metan.



## Prefață

Prezenta lucrare constituie prima fascicolă din partea a doua a cursului de Tehnologie chimică generală predat studenților secției de fizică-chimie, anul IV, Facultatea de fizică de la Universitatea "Al.I.Cuza" Iași, curs de zi și fără frecvență.

La alegerea materialului care alcătuiește această fascicolă, autorii au ținut seama de ponderea pe care o au în prezent cele trei materii prime: cărbunii, țițeiul și gazele naturale în dezvoltarea industriei chimice și petrochimice în țara noastră.

În elaborarea cursului s-au urmărit să se prezinte tehnologiile actuale aplicate la chimizarea celor trei materii prime precum și realizările din țara noastră în acest domeniu.

Cursul poate fi folosit și de studenții de la secția chimie, Facultatea de chimie și inginerie chimică și de cei de la secția Economia industriei de la Facultatea de Științe economice.

Sperăm totodată, că lucrarea va fi de un real folos și cadrelor didactice care predau chimia în învățământul liceal, în cadrul cursurilor de pregătire post-universitare.

Toate observațiile și sugestiile vor fi primite de către autori cu toată recunoștința.

Autorii



## CAPITOLUL I

### PRELUCRAREA CHIMICA A CARBUNILOR NATURALI

#### I.1. Generalități.

Cărbunii naturali au fost cunoscuți de foarte multă vreme. Se pare că, pentru prima oară ei au fost folosiți drept combustibili de către chinezi, cu circa 3000 ani în urmă. Prin secolul al X - XIII-lea se sapă primele galerii mici, iar în secolul al XVI - XVII-lea exploatarea cărbunilor din adâncime se generalizează, aceștia fiind folosiți, în secolele următoare, fie ca sursă energetică, fie ca materie primă industrială, contribuind astfel la dezvoltarea industriei metalurgice și a chimiei organice de sinteză (carbochimie). Însă, odată cu dezvoltarea vertiginoasă a exploatării și prelucrării țițeiului, ponderea produselor chimice obținute prin prelucrarea cărbunilor a devenit minoră și mai ales necompetitivă cu produsele din hidrocarburi petroliere, fapt care a condus la dezvoltarea petrochimiei și la o oarecare stagnare a dezvoltării industriilor bazate pe chimizarea cărbunilor. Trei cauze au readus însă, în actualitate, folosirea cărbunilor ca materie primă pentru industria chimică și anume :

a) Rezervele mondiale de cărbuni sînt apreciate la circa 7.000 miliarde tone, ceea ce asigură o producție, la nivel anual, pentru patru secole; în timp ce rezervele de țiței și gaze sînt apreciate a satisface necesitățile societății pentru cel mult 30 - 40 ani, chiar dacă gradul de recuperare a țițeiului din zăcămintele va crește pînă la 40 - 50 %.

b) Consumul de hidrocarburi depășind în anul 1973 posibilitățile de producție a dus inevitabil la criza energetică, cu implicații grave și în industria chimică și petrochimică (pe plan mondial, prețul hidrocarburilor din țiței s-a mărit de 3.- 5 ori).

c) Progresul tehnic realizat în metodele de prelucrare a cărbunilor (gazeificare, metanizare, hidrogenare), precum și unele îmbunătățiri în sistemul de transport prin conducte a





suspensiilor de cărbuni în apă.

La noi în țară exploatarea cărbunilor se începe în secolul al XVIII-lea, în Banat la Anina și mai târziu în Valea Jiului, rezervele cunoscute cifrindu-se la 3 miliarde tone. Producția de cărbune, din țara noastră (tab. I.1) reflectă ritmul important de dezvoltare al industriei carbonifere, care alături de celelalte ramuri ale economiei naționale, a contribuit la dezvoltarea bazei tehnico-materiale în R.S.România.

Tab. I.1 Producția de cărbuni naturali în R. S. România .

Anul	Cărbune extras mii tone	Anul	Cărbune extras mii tone
1921	1.804	1965	12.095
1938	2.826	1970	22.835
1950	3.893	1971	22.951
1955	6.104	1972	25.271
1960	8.163	1980 prevederi	52.000-54.000

Pe de altă parte, repartitia producției de cărbune pe categorii de consumatori a suferit schimbări importante în țara noastră, în sensul unei valorificări mai raționale (tab. I.2).

Tab. I.2 Consumul de cărbuni în R.S.România (în %).

Ramura consumatoare \ Anul	1938	1973
Industrie	22	63
Transporturi	75	27
Consum casnic	3	10

Astfel, ponderea consumului de cărbune pentru industrie a crescut de 3 ori, față de 1938; în aceeași măsură a crescut și consumul casnic de cărbune ceea ce a dus la eliberarea unor cantități importante de lemn pentru

valorificări superioare.

#### I.1.1. Compoziția și proprietățile cărbunilor naturali.

Substanțele care alcătuiesc cărbunele se pot clasifica după caracteristicile lor în : substanțe organice, substanțe minerale și apă.

Substanța organică a cărbunilor, respectiv complexul de substanțe humice și bituminoase, reprezintă partea cea mai im-



portantă a acestora, deoarece ea este aceea care determină proprietățile de industrializare chimică, precum și valoarea energetică.

Substanța organică reprezintă 60 - 90 % din cărbunele uscat; cînd procentul se află sub 60 %, cărbunele poartă denumirea de "mixt" sau "șist cărbunos". Trebuie să se facă diferență între substanța organică și masa combustibilă a cărbunilor, deoarece în masa combustibilă este inclus și o parte din sulful anorganic, cel care se găsește sub formă de pirită (v. partea I, pag. 456).

O caracteristică importantă a substanței organice, respectiv a cărbunilor, este procentul de materii volatile, care reprezintă produsele aflate în stare gazoasă sau de vapori ce se degajă la pirogenarea cărbunelui. Conținutul de materii volatile scade cu cît cărbunele este mai vechi și deci de calitate mai bună. Reziduul solid rămas după eliminarea materiilor volatile reprezintă cocsul sau semicocsul, în care este inclusă și cenușa din cărbune.

Substanța minerală este formată din carbonați, silicați, fosfați, sulfati și sulfuri de fier, calciu, magneziu, aluminiu, potasiu sau sodiu. O parte din substanțele minerale (2-6 %), provin din substanțele vegetale care au dat naștere cărbunelui; ele sînt inseparabil legate de cărbuni, formînd prin arderea acestora cenușa. Cealaltă parte din substanțele minerale, aduse în cărbune de diferite fenomene geologice care au introdus în zăcămint intercalații ulterioare de substanțe minerale, se pot separa prin operațiile obișnuite de îmbogățire : zățaj, flotaj etc (v. partea I, pag. 435).

Conținutul de apă din cărbuni depinde de structura acestora și de condițiile de zăcămint; este mare la cărbunii inferiori (pînă la 90 %) și mic la cei superiori (maxim 10 %). Această apă poate fi întîlnită sub diferite forme :

- Umiditate liberă sau de îmbibație; se pierde ușor prin simpla depozitare în aer.

- Umiditate higroscopică, este cedată numai la uscarea cărbunilor la temperaturi peste 100°C.

- Apa de cristalizare a diferiților compuși minerali sau organici; se elimină numai în procesele de pirogenare sau de ardere a cărbunilor.



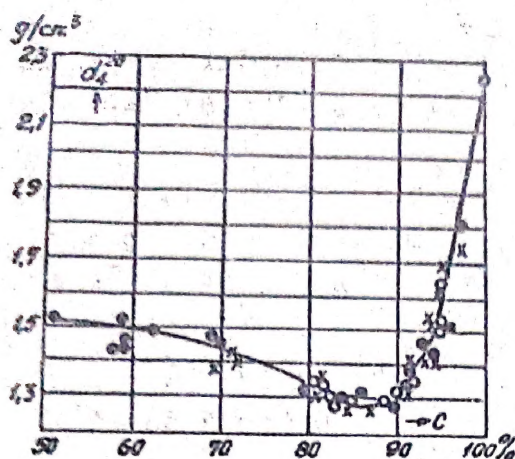


Fig. I.1 Variația greutatei specifice a cărbunilor funcție de gradul de incarbonizare

Greutatea specifică a cărbunilor (fig. I.1) scade de la 1,5 (pentru cărbuni cu 50 % C) la circa 1,3 (pentru cei cu 85% C), ca apoi să crească din

nou pînă la 2,25 g./cm<sup>3</sup> (pentru grafit, 100 % C). Greutatea specifică a cărbunilor depinde și de natura lor. Cărbunii humici au, în general, greutatea specifică mai mare de 1,2 g/cm<sup>3</sup> pe cînd la cei sapropelici aceasta variază între 1,0 - 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

Rezistența granulometrică sau friabilitatea cărbunilor depinde de compoziția lor petrografică și de gradul de incarbonizare a acestora (după L.N.Bikov, maximum de friabilitate se întîlnește la huilele cu circa 24 % substanțe volatile, respectiv la huilele de cocs).

Plasticitatea cărbunilor, însușire care interesează operația de aglomerare și brichetare; cărbunii tineri (turba și cărbunele brun pămîntos) au însușiri plastice și deci pot fi aglomerați prin presare. Cu creșterea gradului de incarbonizare plasticitatea se micșorează, iar aglomerarea cărbunilor se realizează numai în prezența unui liant (brichetare).

Proprietatea de aglutinare, respectiv proprietatea de aglomerare a particulelor în timpul pirogenării cărbunilor; se exprimă fie prin indicele de umflare liberă (determinat conform STAS 398-52), fie prin indicele Roga (STAS 6281-60).

Proprietatea de cocsificare, exprimată prin indicele dilatometric Andibert-Arnu sau indicele de cocsificare Gray - King (STAS 6282-60).

Puterea calorică este una din proprietățile cărbunilor cu cea mai mare importanță din punct de vedere tehnic; depinde în mare măsură de natura și compoziția chimică a acestora (v. partea I-a, pag. 457).



### I.1.2. Clasificarea cărbunilor.

Dat fiind multitudinea factorilor care au condiționat geneza cărbunilor, aceștia se găsesc în natură în foarte multe varietăți, fapt care îngreuiază considerabil o clasificare unitară a lor. S-au făcut clasificări după diferite criterii, dintre care cele mai uzuale sînt :

- după substanța genetică;
- pe baza structurii petrografice;
- după stadiul de incarbonizare și după proprietățile de utilizare.

I.1.2.1. Clasificarea după substanța genetică, împarte cărbunii în trei grupe principale :

a) Cărbuni humici sau normali care s-au format din material vegetal divers, în care predomină materialul lemnos.

b) Cărbuni sapropelici, formați din resturi de organisme acvatiche inferioare, microspori și polen, respectiv din mîluri vegetale.

c) Cărbuni Liptobiolitici, rezultați din incarbonizarea materialului rășinos.

### I.1.2.2. Clasificarea pe baza structurii petrografice.

Din punct de vedere structural, cărbunii sînt substanțe amorfe constituite din următorii componenți petrografici : vitrit, durit, clarit și fazit.

Vitritul este un component cu aspect sticlos, mai mult sau mai puțin omogen, lucios, friabil, cu spărtura concoidală. El s-a format din partea lemnoasă a materialului vegetal din care provine. Proprietățile vitritului determină cel mai mult proprietățile caracteristice ale cărbunelui, de exemplu capacitatea de cocsificare, de brichetare, de autoaprindere etc.

Durit are un aspect mat, este mai dur decît vitritul, are o structură compactă, neomogenă. Este alcătuit, în principal, din părțile secundare ale corpului plantelor (spori, polenuri, substanțe rășinoase etc) provenind în cea mai mare parte din mîlul coloidal al mlaștinilor în care s-au format cărbunii, în zone în care materialul vegetal a suferit o descompunere mai avansată. Are un conținut mai mare în materii volatile și cenușă decît vitritul.

Claritul este o formă intermediară între vitrit și durit, fiind mai puțin omogen și mai puțin friabil decît vitritul.



Fuzitul are o structură celulară fibroasă, de culoare neagră-cenușie, cu un luciu mătăsos caracteristic. Fiind extrem de friabil și avînd un conținut mare de cenușă se comportă mai slab decît ceilalți componenți în diverse operații tehnologice.

#### I.1.2.3. Clasificarea după stadiul de incarbonizare și după proprietățile de utilizare.

După vîrsta chimică (respectiv stadiul de incarbonizare) cărbunii naturali se clasifică în : turbă, ligniți, cărbune brun, huilă și antracit (tab. I.3).

Turba este un cărbune relativ tînăr, la care procesul de incarbonizare a fost numai parțial realizat; conține în mare măsură resturi de vegetale nedescompuse, acizi humici liberi, săruri ale acizilor humici și puțin bitumen.

Din punct de vedere economic, turba este un cărbune inferior, fiind folosit drept combustibil local. Fiind excepțional de poroasă adsoarbe umezeala și gazele, de aceea, se poate folosi drept îngrășămint agricol, iar în zootehnie ca așternut pentru vite.

La noi în țară se găsesc numeroase turbării în Delta Dunării și pe versantul occidental al Carpaților pînă la Banat, de exemplu : Miercurea Ciuc (unde se exploatează), Careii Mari, Vatra Dornei, Șarul Dornei, Poiana Șampeii, Zvorîștea etc.

Ligniții sînt cărbuni relativ noi, cu o structură humică mai pronunțată. Conțin acizi humici, puțină substanță bituminoasă, urme de lignină și celuloză; au cantități destul de mari de apă și cenușă.

La noi în țară zăcămintele importante de ligniți se găsesc la Fîlîpești de Pădure (Ploiești), Doicești, Stînga-Mărgineanca (Tîrgoviște), Schitu-Golești (Cîmpulung), Cucești (Argeș), Cărbunești-Amoradia, Valea Motrului, Valea Jilețului, Balota-Ghelveghioaie (Oltenia), Suplacul de Barcău (Crișana) etc. Cantitativ ligniții reprezintă mai mult de jumătate din rezervele noastre de cărbune, și în prezent, este exploatat în cantitatea cea mai mare (fig. I.2).

Cărbunele brun prezintă un stadiu mai avansat de incarbonizare făcînd trecerea de la ligniți la huile. Din punct de vedere chimic este un amestec de acizi humici liberi sau săruri humice insolubile în alcali și substanțe bituminoase. Nu mai conține lignină sau celuloză. În funcție de compoziția chimică, puterea calorică și aspect este clasificat în mai



Tab. I.3. Clasificarea și caracteristicile principale ale cărbunilor naturali, din R.S. România, conform STAS 6477-61.

Clasă		Grupă		Umiditatea higroscopică a carbunelui uscat în aer, %	Umiditatea totală, %	Materii volatile, %	Q <sub>s</sub> Kcal/Kg	C, %	H, %	O <sub>2</sub> și N <sub>2</sub> , %	Aspectul cărbunilor și caracteristici spectrale
Denumire	Simbol	Denumire	Simbol								
1. Turbă	T	—	—	30	30-90	65-75	4800-5600	56-62	5,5-6,6	31-43	Structură vegetală fibroasă pronunțată. Culoare galben deschis, până la brună-neagră.
2. Cărbune brun	B	21. Cărbune brun pământos	BP	20	20-65	55-75	5300-6500	60-68	5,3-6	26-35	Aspect pământos amorf sfărâmișos, fără structură vegetală. Culoare: brun-închis. Se poate bricheta fără liant.
		22. Cărbune brun lemnos (lignit)	BL	9-20	17-45	53-68	5600-6.600	62-72	5,2-5,9	22-33	Aspect lemnos. Culoare: galben-brună până la negru. Structură lemnosă pronunțată. Exfoliere naturală.
		23. Cărbune brun moale	BM	8-15	10-20	45-55	6000-7000	67-74	5,0-5,7	20,3-28	Aspect mai pietros. Culoare: brună-neagră, eventuala urmă de structură lemnosă.
		24. Cărbune brun cu luciu smoloz	BS	5-10	6-15	45-53	6200-7500	69-78	5,0-5,7	20,3-28	Aspect smoloz lucios. Culoare brună neagră. Structură compactă.
3. Cărbune brun huiloz	B/H	—	—	2-5	3-7	42-52	6400-7700	70-79	4,8-5,7	16-25	Culoare neagră. Fișii alternative lucioase, mate.
4. Huilă	H	41. Huilă cu floccare lungă	HL	2-3	3-7	41-50	6800-7800	75-80	4,5-5,5	14,5-21	Culoare neagră. Fișii alternative lucioase, mate.
		42. Huilă pentru gaz	HG	1-2,5	3-7	35-45	7000-8400	75-84	4,5-5,5	10,5-21	Culoare neagră. Stratificare puțin clară, lucios.
		43. Huilă grasă	HGr	1-2,5	2-5	25-38	7300-8700	78-88	4,5-5,5	6,5-18	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărâmișos și prăfos.
		44. Huilă pentru coac	HC	1-2,5	2-5	19-32	7500-8800	81-90	4-5	6-15	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărâmișos și prăfos.
		45. Huilă slabă de gresală	HS	2	5	10-19	7900-8900	86-92	3,5-4,8	3,2-11	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărâmișos și prăfos.
		46. Huilă antracitoasă	H/A	1,5	5,0	4-10	8200-8800	88-94	3,5-4,8	1,2-9	Culoare neagră. Luciu puternic, de cele mai multe ori sfărâmișos și prăfos.
5. Antracit	A	—	—	7	10	1-4	7800-8400	92-98	1-4	0,5-7	Culoare neagră. Luciu metalic, de obicei sfărâmișos.



multe subgrupe (tab. I.3). Zăcămintele mai importante se găsesc la Comănești (Bacău), Vulcan-Codlea (Brașov), Bazinul Almașului (Cluj) și Mehadia (Banat).

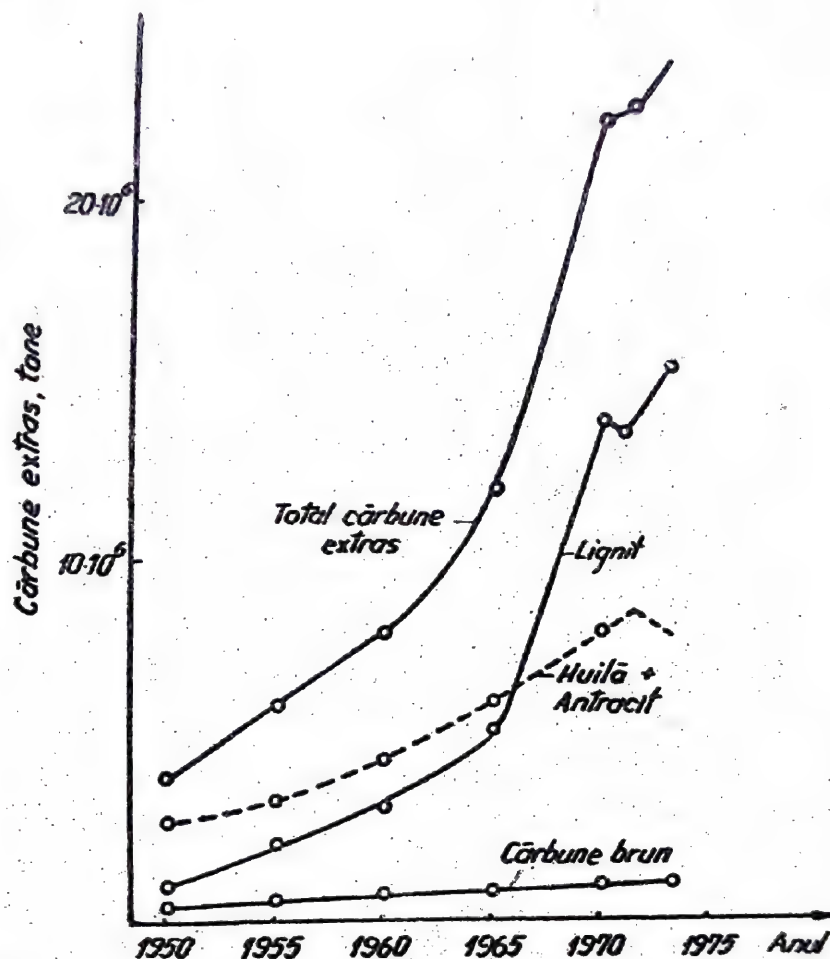


Fig. I.2 Producția de cărbuni naturali din R.S.România.

Huilele formează o clasă de cărbuni naturali care reprezintă un stadiu avansat de incarbonizare, din punct de vedere chimic fiind complexe de substanță humică și bituminoasă. Este un cărbune cu multiple întrebuințări, ca: sursă de energie, combustibil cocsificabil și materie primă în industria chimică. Diferitele tipuri de huile care se întâlnesc în zăcămintele la noi în țară sunt clasificate în șase subgrupe (tab. I.3).

Principalul bazin de ulei din țara noastră este în Valea Jiului: Lonea, Petrila, Aninoasa, Vulcan, Lupeni, Uricani; de asemenea rezerve mai mici, care acoperă parțial necesitățile



uzinei cocso-chimice de la Reșița, se găsesc în Banat la : Anina, Ponor, Cozla, Secul, Doman, Baia Nouă și Lupac.

Antracitul este cel mai vechi cărbune natural; arde încet și cu flacără scurtă, dă puține materii volatile și se aproprie mult de compoziția cocsului. Are culoare neagră cu luciu metalic și este un cărbune sfărâmițos.

Spre deosebire de hullele și cărbunii bruni, antracitul este stabil, nu se degradează și nu se autoaprinde în contact îndelungat cu aerul, deci poate fi depozitat timp îndelungat și transportat la distanțe mari. Principala lui utilizare este la fabricarea electrozilor și ca sursă de energie; nu este bun pentru fabricarea cocsului. Se exploatează zăcămintul Schela (Oltenia).

#### I.1.2.4. Clasificarea internațională a huilelor.

Având în vedere faptul, că existența relațiilor internaționale implică stabilirea precisă a legăturii dintre nomenclatură și caracteristicile chimico-tehnologice ale cărbunilor și că tipurile de huile și antraciți, existente în clasificările diverselor țări producătoare de cărbuni diferă foarte mult (spre exemplu: 6 tipuri în Belgia și 25 tipuri în Anglia), în ultimul timp s-a extins în toate țările clasificarea internațională a huilelor, elaborată de Comisia Economică pentru Europa (tab. I.4), legalizată și la noi în țară prin STAS 6477-61. Conform acestei clasificări se consideră huilă orice cărbune cu o putere calorică,  $Q_s$ , mai mare de 5.700 Kcal/Kg (calculată la cărbune fără cenușă, însă cu umiditate de echilibru). În această clasificare, tipul huilelor este determinat de un număr de cod, format din trei cifre, fiecare cifră indicând o anumită caracteristică a huilei respective. Astfel, prima cifră indică clasa huilei, care este determinată de procentul de materii volatile și de puterea calorică; a doua cifră indică grupa huilei, determinată de însușirile de aglutinare ale acesteia; iar a treia cifră, subgrupa, condiționată de proprietățile de cocsificare ale huilei. Spre exemplu, un cărbune care conține 28 - 33 % materii volatile, cu o putere calorică de 5.700 - 7.750 Kcal/Kg, cu un indice de umflare în creuzet peste 4 și proprietăți de cocsificare, apreciate după metoda Grag-King peste 68, va avea cifra de cod 535. Conform acestei clasificări internaționale, tipurile de huile cunoscute pînă în prezent sînt împărțite în 7 grupe comerciale (no -



Tab. I.4. Clasificarea internațională a huilelor ( $Q_5 > 5700 \text{ Kcal/Kg}$ )

Grupă, indice aglutinare		Numere de cod										Subgrupe, clasificare			
Cifra a doua de cod	Cifra a întâi de cod	Parametri										Cifra a treia de cod	Parametri		
		Umflare	Indice de aglutinare după Roga										dilatarea cu dilatometru, %	loc după Gray-King	
3	7-4	> 45					435	535	635				5	> 140	> 68
							434	534	634				4	50 - 140	65 - 68
							433	533	633		733		3	0 - 50	61 - 64
2	2 1/2 - 4	20 - 45					432	532	632		832		2	≤ 0%	5 - 6
							423	523	623	723	823		3	0 - 50	61 - 64
							422	522	622	722	822		2	≤ 0%	5 - 6
1	1-2	5 - 29					421	521	621		821		1	numai contractile	B - D
							412	512	612	712	812		2	≤ 0%	5 - 6
							411	511	611	711	811		1	numai contractile	B - D
0	0-1/2	0-5	100 1A / 1B	200 II	211	311 III	400	500	600	700	800	900	0	nu se înmoale	A
Cifra întâi de cod		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Indicații pentru materii volatile		Carbune cu maximum 10% cenușă		
Materii volatile raportate la masa combustibilă %		3-10	10-14	14-20	20-28	28-33	> 33					Clasa:			
Puterea calorifică a carbonului uscat în aer (fără cenușă) Kcal / Kg		4-6.5	6.5-10	14-16	16-20	> 33					Clasa:				
											6 : 33 - 41 %				
											7 : 33 - 44 %				
											8 : 35 - 50 %				
											9 : 42 - 50 %				



tate cu I - VII) care cuprind cărbuni cu însușiri tehnologice asemănătoare (tab. I.4).

### I.2. Industrializarea chimică a cărbunilor naturali.

După scopul pe care îl urmărește, industrializarea cărbunilor naturali poate fi mecanică sau chimică.

Industrializarea mecanică urmărește să aducă cărbunii la mărimi granulometrice convenabile și să îndepărteze din aceștia substanțele străine (sterilul) sau apa în exces; deci, principalele operații folosite în prepararea cărbunilor sînt: sfărîmarea și măcinarea, clasarea granulometrică, concentrarea, (numită uneori și spălare), deshidratarea sau uscarea și aglomerarea sau brichetarea.

Industrializarea chimică a cărbunilor naturali se realizează fie în scopul de a obține o serie de produse foarte valoroase pentru industria metalurgică (cocs, semicocs) și industria chimică (gaz de sinteză, hidrocarburi: parafinice, olefinice sau aromatice, fenoli, crezoli, piridină etc.) fie obținerea unui combustibil de calitate superioară față de materialul de plecare.

Se realizează prin procese termice sau termocatalitice; în primul caz cărbunii sînt supuși la încălzire, iar în al doilea caz pe lângă acțiunea căldurii intervine presiunea și catalizatorii. Procesele de bază sînt: pirogenarea (semicocsificarea și cocsificarea), oxidarea parțială (gazeificarea) și hidrogenarea.

#### I.2.1. Pirogenarea cărbunilor naturali.

##### I.2.1.1. Considerații teoretice.

Aceste procese constau din încălzirea cărbunilor în spații închise, în absența aerului, la temperaturi de 400-600 °C (semicocsificare) sau 800-1.000°C (cocsificare), de aceea mai poartă denumirea de procese pirochimice primare sau secundare.

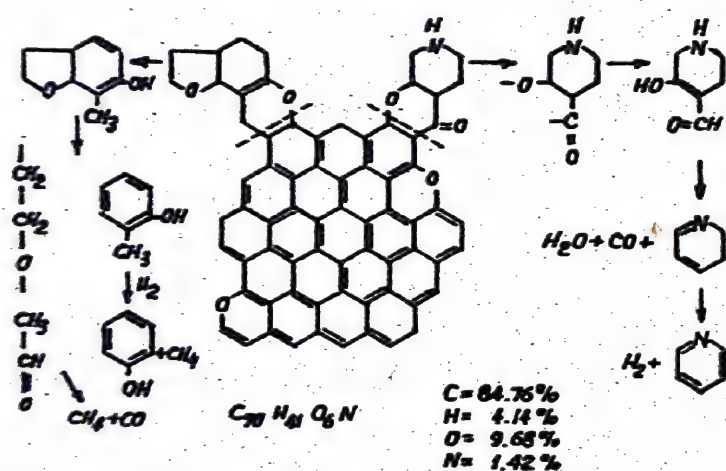
Prin acest tratament din cărbuni rezultă trei tipuri de produse:

- un produs solid (semicocsul sau cocsul);
- un produs lichid, format dintr-o parte uleioasă (gudron) și o fracțiune apoasă (ape acide sau amoniacale);
- un produs gazos, care reprezintă gazul de cocserie sau gazul de iluminat.



Pentru a putea înțelege formarea principalelor produse rezultate la pirogenarea cărbunilor este necesar să se cunoască, măcar parțial, mecanismul de transformare a substanței humice și bituminoase, în aceste procese.

Substanța humică, respectiv partea insolubilă din cărbune, după cum s-a arătat provine din lignină și celuloză. În structura ligninei, nucleul de bază este cel aromatic, la care se găsesc atașate lanțuri hidrocarbonate și grupe metoxilice. În procesul de incarbonizare lignina trece prin faza de acizi humici, urmată apoi de faza de decarboxilare și anhidrizare a acizilor humici cu formare de substanță hamică. Pentru a se putea ilustra descompunerea termică a substanței humice, se consideră că macromolecula de cărbune are aspectul din fig. I.3.



*După Fuchs și Sandhoff*

Fig. I.3.

Schema ipotetică de descompunere a huminei.

Ea este formată dintr-un număr mare de cicluri aromatice condensate, la periferia cărora se găsesc cicluri heterociclice de 5 sau 6 termeni, cu

atomi de N, O, S.

Legăturile C-N-C sau C-O-C sînt mai slabe decît legăturile C-C din nucleul aromatic și deci se vor rupe în timpul proceselor pirochimice, cu formare de baze cu azot, cresoli, fenoli, hidrocarburi, oxid de carbon, hidrogen etc, care trec în produsele lichide sau gazoase, iar scheletul macromolecular de bază, va constitui produsul solid, respectiv cocsul sau semicocsul.

Prin bitumene se înțeleg substanțele care se pot extrage din cărbune cu ajutorul solvenților organici, ca:benzină,



alcool, benzen etc.

Complexul extras, format din : hidrocarburi, ceruri, rășini, materii grase etc, conține în special alcooli și esteri superiori cu catene hidrocarbonate lungi, deci cu structură parafinică.

Cantitatea de bitumen din cărbunii naturali este destul de variată, spre exemplu: turba conține 16 - 17 % bitumen, iar cărbunele brun peste 20 %.

La piroliza cărbunelui se consideră că transformarea bitumenelor are loc în două etape :

a) În prima etapă se produce depolimerizarea bitumenelor polimerizate, însoțită de o decarboxilare și o deshidratare a funcțiilor cu oxigen.

b) A doua etapă constă în descompunerea termică a lanțurilor hidrocarbonate în termeni inferiori, adică hidrocarburi lichide și gazoase, saturate și nesaturate. La temperaturi înalte, descompunerea poate merge până la formare de radicali liberi ( $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_2$ ,  $\text{iCH}$ ,  $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2$  etc) capabili de a se polimeriza în continuare.

În general, temperatura și calitatea cărbunelui influențează mult produsele ce se obțin prin pirogenare. Astfel, dacă cărbunii se prelucreează la temperaturi relativ scăzute, 400 - 600°C, se obțin gudroane sau gaze bogate în hidrocarburi parafinice și puține hidrocarburi aromatice.

La temperaturi peste 700°C o parte din produsele formate în prima fază se ciclizează și se dehidrogenează cu formare de hidrocarburi aromatice simple sau cu catene laterale (benzen, toluen, xileni).

La temperatura de 850 - 1.000°C se formează în cantități mai mari hidrocarburi aromatice policiclice (naftalină, antracen, fenantren, crisen etc) și produse de descompunere finală: C, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> .

De asemenea, în gudroanele de la semicocsificare se găsesc cantități importante de crezoli și xileni, pe când în cele de la cocsificare procente mai mari de fenol, ca rezultat al descompunerii termice a catenelor laterale ale ciclului aromatic.

Pirogenarea decurge în mai multe etape : - La temperatura de 100 - 200°C are loc eliminarea vaporilor de apă și a



gazelor incluse în masa de cărbune; - La temperaturi de 250-300°C începe lent descompunerea masei organice din cărbune; întâi se scindează mici cantități de apă,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SH}_2$ , iar apoi descompunerea avansând, se degajă vapori de gudron și gaze conținând hidrocarburi și proporții crescînde de hidrogen.

Principala cantitate de gudron se formează în intervalul de temperatură de 375 - 450°C, însă formarea acestuia continuă pînă la circa 500°C. Peste această temperatură distilatul lichid scade foarte mult, formîndu-se în continuare cantități apreciable de gaz. În drumul lor spre răcire, fracțiunile formate inițial sînt supuse, în funcție de temperatura de pirogenare și de durata de rămînere în camerele de pirogenare, unor modificări mai mult sau mai puțin înaintate. Gradul descompunerii secundare a fracțiunilor inițiale (primare) determină în mod hotărîtor calitatea și cantitatea produselor rezultate.

- În paralel cu degajarea vaporilor de gudron, la unele varietăți de cărbune (huile cocsificabile) are loc și o înmuiere sau plasticizare a masei de cărbune. Din punct de vedere a obținerii unui cocs bine topit, rezistent și poros, este indicat ca intensitatea maximă de degajare a volatilelor să apară în faza de plastifiere a cărbunelui. La huilele cu bune însușiri de cocsificare (HC, HGr) degajarea materiilor volatile coincide cu această perioadă, în timp ce la huilele moderat sau slab cocsificabile sînt foarte dezvoltate perioadele de pre- și post degazare (fig. I.4).

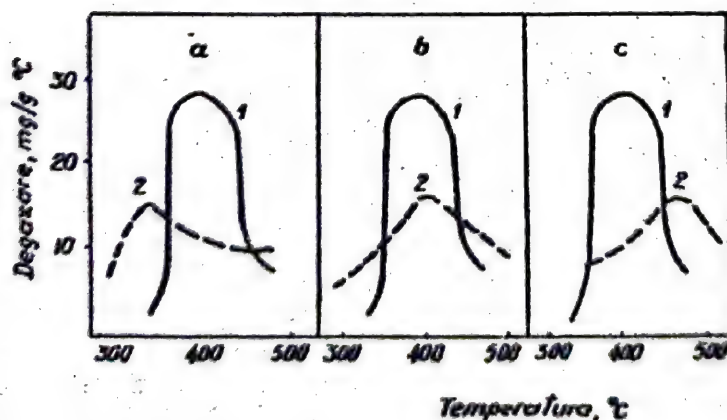


Fig. I.4. Variante de așezare a intervalelor de plastifiere (1) și de degazare (2) după H.Brückner.

- Plasticizarea sau înmuierea este urmată de resolidificarea masei de cărbune -cimentare- cînd se formează o structură omogenă a cocsului. Temperatura optimă de cimentare este



de 600 - 700°C, adică tocmai temperatura critică de cocsificare. La această temperatură se continuă eliminarea de gaze iar gră-nulele solide se cimentează, formându-se cocsul compact și ne-sfărâmiicios.

- După cimentare, cocsul se lasă în camerele de cocsifi-care, la o temperatură ridicată, pentru a se compactiza, aceas-ta fiind ultima fază în formarea lui.

#### I.2.1.2. Semicocsificarea cărbunilor.

Semicocsificarea sau pirogenarea cărbunilor la tempera-tură joasă, 400 - 600°C, se realizează în următoarele scopuri:

a) Producerea unui semicocs cu amănute proprietăți, care poate fi utilizat fie ca materie primă în procesele de gazei-ficare, fie ca adaos la huilele cu conținut ridicat de materii volatile, în scopul folosirii lor în procesul de cocsificare.

b) Obținerea unor gudroane bogate în hidrocarburi para-finice.

c) Inobilarea cărbunilor inferiori, prin obținerea unui combustibil solid de calitate superioară sau care să nu pro-ducă fum.

##### I.2.1.2.1. Materii prime.

În procesul de semicocsificare se pot folosi toate va-rietățile de cărbune, inclusiv șisturile bituminoase, cu excep-ția huilelor de cocsificare și a antracitului, pentru care a-ceastă operație ar fi neeconomică.

Alegerea unei anumite materii prime se face în funcție de scopul procesului, care impune o anumită calitate a produ-selor rezultate, precum și de tipul cuptorului folosit ;spre exemplu :

- Când se urmărește inobilarea cărbunelui și obținerea unor cantități mari de produse lichide (gudroane) se folosesc drept materii prime cărbunii care au un procent ridicat de materii volatile: turbă, ligniți, cărbuni bruni sau șisturi bituminoase.

- În cazul obținerii, în principal, a semicocsului pen-tru industria cocsochimică, se utilizează huilele tinere, ne-cocsificabile, care pot fi îmbogățite prin prelucrări mecani-ce, până la un conținut de cenușă sub 8 % și care conduc la un randament ridicat în semicocs (circa 70 %).

Pe lângă aceste condiții, cărbunii folosiți la semi-cocsificare trebuie să îndeplinească și alte cerințe și a-



nume : capacitate mică de aglutinare, umiditate scăzută, rezistență mecanică relativ mare. La aceste condiții se adaugă și condiția de granulație în funcție de tipul de cuptor folosit și de utilizarea semicocsului. De exemplu, în cuptorul de semicocsificare la care stratul de cărbune este încălzit direct cu gaze calde este necesară o granulație mare (peste 10 mm). În cazul producerii semicocsului pentru industria cocsochimică sau a semicocsului puternic degresat, folosit la aglomerarea minereurilor, este necesară o granulație fină, sub 10 mm și în unele cazuri chiar sub 5 mm.

Semicocsificarea cărbunilor sub formă de praf a creat mari dificultăți în tehnică; ea a putut fi realizată în condiții satisfăcătoare numai prin construirea cuptoarelor de fluidizare.

La noi în țară, se utilizează pentru semicocsificare, cărbunii din estul bazinului Văii Jiului și anume un amestec de cărbune de la minele Petrila, Aninoasa, Lonea și Vulcan, prescurtat P.A.L.V, supus unei prelucrări preliminare la prepararea de la Petrila.

#### I.2.1.2.2. Cuptoare pentru semicocsificarea cărbunilor.

Dintre numeroasele tipuri de cuptoare realizate și aplicate în practica industrială la noi în țară s-au experimentat și utilizat : cuptorul Ab der Halden (încălzire indirectă), cuptorul Lurgi (încălzire directă) și cuptorul Cartofluid.

Cuptorul Ab der Halden (fig. I.5) a fost utilizat în instalația de la Petrila, cu 6 cuptoare construite în 1934 și în

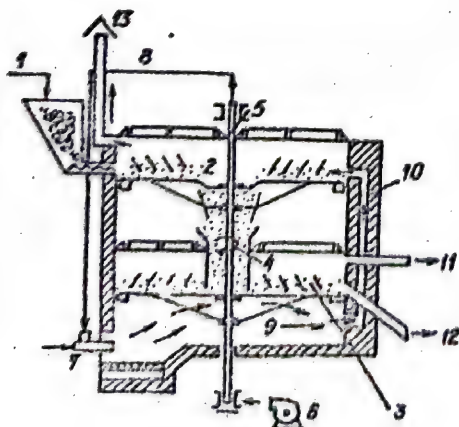


Fig. I.5 Cuptorul Ab der Halden.

- 1-buncăr de alimentare ;
- 2-rolă de uscare; 3-rolă de semicocsificare; 4-tub de legătură; 5-ax rotativ; 6-ventilator de aer; 7-arzător;
- 8-conductă de aer preîncălzit;
- 9 și 10-spațiu de circulație a gazelor fierbinți; 12-conductă pentru evacuarea semicocsului;
- 11-conductă pentru evacuarea gazului brut (materii volatile); 13-coș pentru gaze arse și pentru vaporii de apă.



instalația de la Călan, cu 20 de cuptoare, puse în funcțiune în perioada 1955 - 1956.

Cuptorul este alcătuit din două mese rotunde (2,3) prevăzute cu raclete pentru circulația materialului (denumite role), confecționate din fontă cu crom (diametrul 5-5,3 m). Aceste role solidare cu axul central (5) fac o rotație completă timp de 5 minute. Pe rola superioară (2), care constituie zona de uscare, cărbunul este încălzit direct cu gaze fierbinți, pe când pe rola inferioară (3), unde are loc semicocsificarea, încălzirea se realizează indirect.

Semicocsul format, eliminat prin conducta (11), este trecut la răcire și depozitare, iar gazul brut, prin conducta (12) este îndreptat spre secția de prelucrare unde prin răcire și condensare se separă gudronul și fracțiunea apoasă, de gazele necondensabile.

Cuptorul Ab der Halden permite semicocsificarea cărbunului mărunț și slab aglutinat, dând un semicocs relativ uniform degazat, însă prezintă o serie de dezavantaje :

- productivitate redusă (maxim 10 t/zi) ;
- bilanț termic deficitar ;
- construcție complicată, investiții mari și defecțiuni mecanice numeroase.

Din aceste motive, odată cu introducerea în țara noastră a procedului modern de semicocsificare în pat fluidizat, cuptoarele Ab der Halden au fost înlocuite.

Cuptorul Lurgi (fig. I.6) este cel mai reprezentativ tip de cuptor la care uscarea și semicocsificarea cărbunului se efectuează prin contact direct cu gaze arse fierbinți, în circulație prin masa de material.

Este alcătuit din două cuve alăturate confecționate din zidărie refractară, între care se află plasate focarele (7,8). Fiecare cuvă se compune din două părți unite între ele prin canalele de legătură (2). Partea superioară (3) servește ca zonă de uscare a cărbunului, iar în partea inferioară se deosebesc două zone : zona de semicocsificare (4) și zona de răcire a semicocsului format (5); acesta se elimină din cuptor prin dispozitivul (6).

Productivitatea unui cuptor Lurgi este de 248-400 t/zi, fapt care constituie un avantaj deosebit al acestor instalații; prezintă însă dezavantajul că necesită un cărbune cu o gra-



nulație peste 10 mm, iar măcinarea ulterioară a semicocsului format este o operație grea și costisitoare.

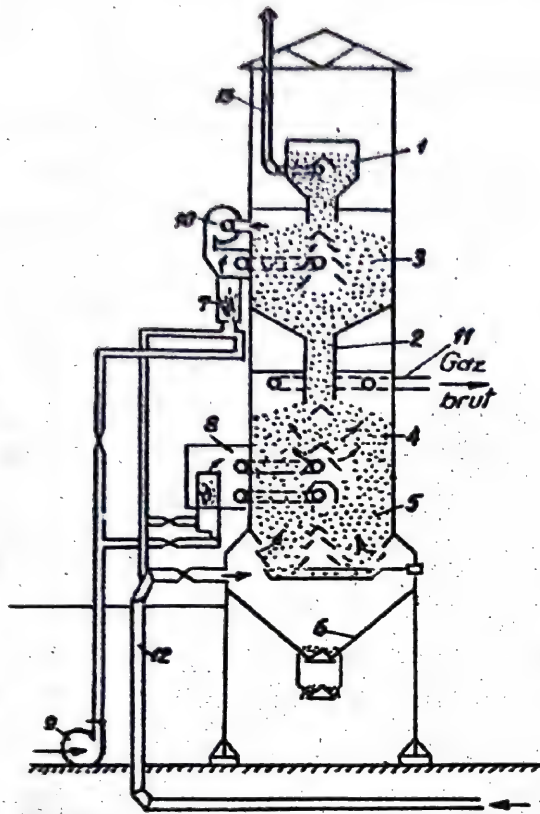


Fig. 1.6 Cuptor Lurgi pentru semicocsificare.

1-alimentare; 2-tub de legătură; 3-zonă de uscare; 4-zonă de semicocsificare; 5-zonă de răcire a semicocsului; 6-rezervor de semicoc; 7,8-focare; 9, 10-ventilatoare; 11-eliminarea gazului brut; 12-conducta de gaze reci; 13-coș pentru gaze arse.

Din aceste motive, în țara noastră, deși metoda a fost experimentată în instalații pilot, nu s-a adoptat cuptoare de acest fel. Recent însă problema cuptoarelor Lurgi

în R.S.România, s-a pus din nou, în legătură cu construirea unei instalații de producerea combustibilului casnic în bucăți, care să ardă fără fum.

**Cuptorul Carbofluid.** Problema fabricării semicocsului, uniform degazat și de granulație mică, utilizabil la fabricarea cocsului, a fost soluționată tehnic și economic prin dezvoltarea procedeelor de semicocsificare prin fluidizare. Prima instalație din lume, de acest tip, a fost pusă în funcțiune în țara noastră la sfârșitul anului 1957. Instalația a fost extinsă, construindu-se în perioada 1957-61, la Călan, 9 cuptoare Carbofluid, dintre care varianta cea mai perfecționată o reprezintă cuptorul cu antrenare totală (fig. 1.7).

Cărbunele cu o granulație sub 10 mm, din buncărul (1) este preluat cu transportorul (2) și introdus în cuptorul de fluidizare (3). Intrând în cuptor, cărbunele întâlnește curentul de gaze fierbinți ce vin de la focarul (4) și care constituie atât agentul de încălzire, cât și cel de fluidizare. Se-



micocsul rezultat, fiind mai ușor decât cărbunile, este antrenat la partea superioară a cuptorului, separat de curentul de gaze în cicloanele (7) și colectat în recipientul de răcire (12), unde se face stropirea cu apă prin duzele (11).

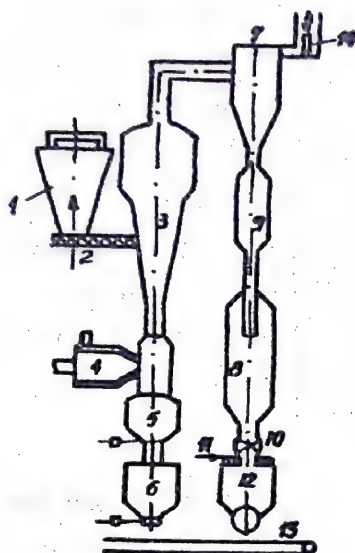


Fig. I.7 Cuptor Carbofluid cu antrenare totală.

1-buncăr de alimentare; 2-transportor cu șneac; 3-cuptor cu pat fluidizat; 4-focar; 5-pat căzut; 6-răcitor de pat căzut; 7-ciclone; 8-sac de semicocs; 9-rezervor tampon; 10-încizător rotativ; 11-duze pentru stropire cu apă; 12-răcitor de semicocs; 13-transportor cu bandă; 14-faclă.

Cărbunile, ce eventual cade din patul fluidizat al cuptorului, se adună în spațiul de pat căzut (5) și este apoi răcit prin stropire cu apă în dispozitivele (6).

Cuptoarele Carbofluid au o capacitate de producție de 100-120 t/zi, cu un consum specific de cărbune de 1,6 t/t de semicocs.

Deservire simplă, întreținere ușoară, productivitate ridicată, obținerea unui semicocs bun pentru industria cocsochimică și la un preț de cost mai scăzut decât în procedeul Abder Halden, constituie principalele avantaje ale acestui tip de cuptor.

Prezintă însă dezavantajul că : gazul brut este ars la faclă, în atmosferă; ori este știut faptul că, valorificarea gazului brut are o deosebită importanță atât din punct de vedere economic (gudronul reprezintă o sursă bogată de materii prime industriale), cât și din cel al poluării mediului înconjurător.

Pentru valorificarea gazului brut sînt în curs de elaborare și comparare, din punct de vedere tehnico-economic, două variante :



a) Varianta chimică, respectiv prelucrarea gazului în scopul separării gudronului;

b) Varianta energetică, adică folosirea gazului brut drept combustibil.

Varianta chimică ridică probleme deosebite și anume :

- Necesitatea prelucrării unui volum mare de gaze, gazul rezultat la semicocsificare fiind diluat cu gazele de încălzire.

- Gazul brut este foarte impur fiind încărcat cu particule fine de semicocs.

- Datorită atmosferei oxidante din cuptor și a contactului intim dintre agentul de fluidizare și cărbune, gudronul format este foarte viscos și polimerizat, fapt care creiază dificultăți atât la captarea cît și la prelucrarea sa.

Aceste particularități ale gazului brut și ale gudronului de fluidizare impun adoptarea unor scheme tehnologice diferite de cele existente pînă în prezent.

Varianta energetică prezintă dificultatea alegerii unor focare care să permită arderea în bune condiții a unui gaz atât de impur și necesitatea amplasării instalației în apropierea bateriei de cuptoare, întrucît transportul prin conducte a gazului încărcat cu gudron și praf este dificilă. Pe baza lucrărilor efectuate s-a propus construirea unei termocentrale bazată pe arderea gazului brut.

#### I.2.1.2.3. Caracterizarea produselor rezultate prin semicocsificarea cărbunilor.

Randamentul și caracteristicile produselor rezultate la semicocsificarea cărbunilor depind în mare măsură de următorii factori :

- caracteristicile materiei prime (tab. I.5) ;
- tipul cuptorului și regimul de lucru folosit.

Tab.I.5 Randamentul produselor rezultate la semicocsificarea cărbunilor.

Produsul	Materia primă		
	Ruile	Cărbune brun	Turba
Semicocs, %	60 - 85	42 - 65	35 - 50
Gudron , %	5 - 12	10 - 20	30 - 31
Ape , %	5 - 10	10 - 15	15 - 17
Gaz , m <sup>3</sup> N/t	60 -150	80 -180	150 -200



Semicocsul - reprezintă produsul principal atât din punct de vedere cantitativ cât și valoric. Este o substanță solidă foarte reactivă, care prezintă pericol de autoaprindere în timpul transportului și depozitării, de aceea se impune stingerea lui cu multă apă și limitarea timpului de stocare. Conținutul de materii volatile variază între 3 - 20 %, porozitatea este cuprinsă între 20 - 60 %, greutatea volumetrică 250-600 Kg/m<sup>3</sup>, iar puterea calorică 7.000 - 8.200 Kcal/m<sup>3</sup>.

Utilizările semicocsului sînt foarte variate, de exemplu:

- materie primă în industria cocsochimică, în gazogene, în procesul tehnologic de obținere a varului și a cimentului etc;
- agent reducător în procesele de fabricare a carburului, termofosfatului, zincului, ferosiliciului ș.a.;
- la aglomerarea minereurilor de fier ;
- combustibil industrial și casnic ;
- ca material filtrant și decolorant.

Gudronul de la semicocsificare se prezintă sub forma unui lichid, de culoare brun închis, cu miros caracteristic, densitatea la 20°C este cuprinsă între 0,95 - 1,08 g/cm<sup>3</sup>, viscozitatea la 50°C este de 6 - 7°E, punctul de aprindere 80-90°C. Din punct de vedere chimic se caracterizează printr-un conținut ridicat de hidrocarburi parafinice.

În general, gudronul obținut în cuptoarele cu încălzire directă conține o cantitate mai mare de compuși macromoleculari și parafină, are o viscozitate mai mare, este mai sensibil la acțiunea temperaturii și dă la distilare mai mult reziduu decât gudronul din cuptoarele de încălzire indirectă.

Valorificarea gudronului se face, în principal, prin distilare cînd se obțin următoarele fracțiuni :

- pînă la 175°C, o benzină medie;
- între 175 - 210°C, o fracțiune bogată în crezoli, din care se poate separa un amestec de crezoli ce servește drept materie primă la fabricarea bachelitei sau a lichidelor de floatație ;
- între 210 - 250°C, o fracțiune uleioasă ușoară ;
- între 250 - 300°C, o fracțiune uleioasă grea ;
- reziduu de distilare (smoală).

Benzina medie și fracțiunea uleioasă ușoară se utilizează drept combustibil pentru motoare Diesel, iar din fracțiunea



de ulei greu se pot separa diferite tipuri de uleiuri minerale.

În ultimul timp, pentru prelucrarea gudronului de semicocsificare, pe plan mondial au început să se utilizeze și alte metode : extracția cu solvenți selectivi, cracarea și rafinarea destructivă, hidrogenarea.

Produsele rezultate (în funcție de caracteristicile gudronului, de metodele de prelucrare și de cerințele consumatorilor) pot fi următoarele : benzină, motorină, uleiuri combustibile, uleiuri absorbante (utilizate la separarea benzinei din gaze), uleiuri de impregnare a lemnului, ulei de flotație, parafină solidă, fenoli, smoală și cocs de smoală, alcooli superiori, rășini de gudroane acide etc.

La noi în țară, având în vedere importantele resurse de țiței, problema fabricării unor combustibili lichizi din gudron nu a fost acută, de aceea gudronul obținut la cuptoarele Ab der Halden a fost prelucrat prin distilare simplă, obținându-se ulei mediu utilizat ca agent de flotație și la impregnarea lemnului, precum și smoală folosită la brichetarea cărbunilor.

Apele rezultate în procesul de semicocsificarea cărbunilor, având un procent ridicat de fenoli (4 - 20 g/l) și de amoniac (6 - 7 g/l), înainte de a fi deversate la canalizare trebuie să fie supuse procesului de defenolare și de neutralizare.

În cazul când la semicocsificare se utilizează drept materie primă turba, apele rezultate au un caracter acid, având un conținut ridicat de acid acetic și alcool metilic. Prelucrarea acestor ape se face prin distilare în prezență de hidroxid de calciu când se separă alcoolul metilic și acetatul de calciu. Din acetatul de calciu prin tratare cu un acid mineral se obține acid acetic industrial, iar prin distilarea uscată se obține acetona.

Gazul de semicocs se caracterizează printr-un conținut ridicat de  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$  și homologi,  $\text{H}_2$  și  $\text{H}_2\text{S}$ . Cu cât materia primă supusă semicocsificării are un grad de incarbonizare mai redus, cu atât procentul de  $\text{CO}_2$  și CO din gaz este mai mare. În tab. I.6 se prezintă un exemplu de caracteristici ale gazelor de la semicocsificarea cărbunilor de la Petrila.

Având o putere calorică mare, gazul de semicocs este utilizat, în general, drept combustibil industrial sau casnic. Gazul de la cuptoarele Carbofluid are o putere calorică mică (400-500 Kcal/m<sup>3</sup>N) și de aceea utilizarea sa drept combustibil

este justificată numai în cazul utilizării gazului brut în stare caldă, când puterea calorică poate ajunge la circa 3.000 Kcal/m<sup>3</sup>N.

Tab. I.6 Gaz de semicocsificare din cărbune PAL.

Componenți și caracteristici	Unit. de măsură	Cuptorul	
		Ab der Halden	Lurgi
CH <sub>4</sub> + homologi	%	59,0	14,0
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	%	6,7	1,4
H <sub>2</sub>	%	15,0	9,8
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	%	7,8	10,4
CO	%	8,1	5,4
O <sub>2</sub>	%	0,2	0,2
N <sub>2</sub>	%	3,2	58,8
Putere calorică inferioară	Kcal/m <sup>3</sup> N	7.000	2.000
Randament	m <sup>3</sup> N/t.cărb.	55	170

Hidrogenul, hidrocarburile saturate și nesaturate, oxidul de carbon, separate din gazul de semicocs, pot fi folosite în industria chimică pentru sinteza amoniacului, a alcoolilor și a altor substanțe (această valorificare fiind rentabilă în prezent, numai în țările lipsite de gaze naturale).

#### I.2.1.3. Cocsificarea cărbunilor.

Pe plan mondial cocsificarea cărbunilor și utilizarea cocsului în metalurgie datează de circa 250 ani.

Pe teritoriul României, cocsificarea cărbunilor a fost cunoscută de peste 100 ani, prima cocserie fiind construită la Anina în 1862. Această cocserie s-a dezvoltat treptat ajungând în 1906 să cuprindă trei baterii cu 122 cuptoare, cu o capacitate de producție de 40.000 t cocs metalurgic, circa 2.500 t gudron, 350 t sulfat de amoniu și 450 t apă amoniacală concentrată. În anul 1934 această cocserie a fost desființată.

A doua cocserie a fost construită la Reșița, în 1864, cu 20 cuptoare (funcționând fără recuperarea subproduselor); în 1881 aceste cuptoare au fost înlocuite prin cuptoare prevăzute cu regeneratoare de căldură și cu captarea materiilor volatile, iar în 1906 s-au pus în funcțiune încă 70 de cuptoare.



re, cu utilizarea căldurii gazelor arse pentru producerea aburului.

În anul 1900 a intrat în funcțiune și cocseria de la Lupeni, care a funcționat până în 1926 fiind extinsă la o capacitate de 50.000 t/an. În perioada 1930 - 1934 s-a reconstruit cocseria de la Reșița, avînd o capacitate anuală de 80.000 t/cocs metalurgic; în 1952 instalația a fost extinsă la cca. 125.000 t/an. Uzina cocsochimică de la Hunedoara a intrat în funcțiune în 1955, fiind extinsă în intervalul 1955 - 1960 pînă la o capacitate de circa 1.000.000 t/an. Această întreprindere este prevăzută totodată și cu instalații pentru valorificarea superioară a gazului brut, producînd: produse rezultate din prelucrarea gudronului, benzen și homologi, sulfat de amoniu și ape amoniacale, sulf etc.

În acest fel producția de cocs din țara noastră a atîns în 1965 un nivel de 14 ori mai mare decît cel din 1938 (tab. I.7.).

Tab.I.7. Producția de cocs; importul de cărbune cocsificabil și cocs metalurgic în R.S.România ,  
mii tone.

Anul	Producția de cocs	Importul de cocs metalurgic	Importul de cărbune cocsificabil
1938	80	-	-
1950	72	-	-
1955	144	-	-
1960	820	655,8	416,3
1965	1135	929,8	706,3
1970	1070	2416,5	728,3
1971	1108	2434,5	742,8
1972	1134	2495,7	754,1

Trebuie să specificăm faptul că, aceste creșteri de producție nu se datoresc numai construirii de noi instalații, ci și măririi productivității cuptoarelor, indicele de producție specifică (tone cocs/m<sup>3</sup> volum cuptor) fiind foarte ridicat (depășește indicii realizați în R.S.C, R.P.P, R.P.K, R.D.G etc).

Din datele prezentate în tab. I.7 se observă că atît industria cocsochimică cît și cea siderurgică se bazează încă

pe cantități mari de materii prime importate, ceea ce impune, dezvoltarea în continuare a industriei cocschimice din România. Acest lucru s-a realizat, în parte, prin construirea în perioada 1971-72, a uzinei cocschimice de la Galați și prin numeroasele cercetări efectuate în scopul elaborării de tehnologii noi pentru obținerea de cocs din cărbuni indigeni, cu slabe însușiri de cocsificare.

1.2.1.3.1. Materia primă folosită în cocsificare.

Pentru a obține un cocs metalurgic de calitate, materia primă trebuie să prezinte următoarele caracteristici :

- Materii volatile 19 - 29 % și un indice dilatometric Andibert-Arnu de 10 - 75 %.
- Umiditate sub 9 %; un conținut mai ridicat de umiditate mărește durata de cocsificare și deci scade capacitatea de producție a cuptoarelor.
- Cenușă 7 - 9 %; cărbunii cu un conținut mai mare de cenușă dau un cocs impur și cu o rezistență mecanică scăzută.
- Sulf, maxim 2 %; gradul de reținere a sulfului în cocs depinde de formele acestuia în cărbunii inițiali, de procentul de materii volatile al șarjei și de cantitatea și calitatea cenușii. În general, în timpul procesului de cocsificare circa 30 % din sulful conținut în cărbune se elimină sub formă de  $H_2S$  și  $CS_2$  (în gazul brut) și circa 70 % rămâne în cocs, impurificându-l.
- Să prezinte proprietăți superioare de aglutinare și plastifiere, presiune de umflare redusă și o contracție suficientă; duritul și fuzitul reprezintă componenți nedoriti în cărbunii utilizați.

Caracteristicile de mai sus sînt îndeplinite numai de huilele tip HC, dar avînd în vedere faptul că producția mondială de huile cocsificabile reprezintă numai 18 - 20 % din rezervele totale de uilă, în prezent se folosesc amestecuri complexe, care îmbină condițiile de calitate cu posibilitățile de aprovizionare.

În general, șarjele de cocsificare cuprind următoarele grupe de componenți :

- componenți de bază (huile HC) ;
- componenți slab aglutinați (huile de gaz și flambante);
- componenți amelioranți - plastifianți (huile grase cu calități excepționale de aglutinare-plastifiere și cu presiune



ridicată de cocsificare) ;

- componenți amelioranți - degresanți, respectiv adaosuri cu un procent redus de materii volatile, contracție mică, presiune de umflare neînsemnată (hulle antracitoase, hulle slab degresate, semicocs, cocs mărunț etc).

Înainte de a fi introduse în cuptorul de cocsificare, materiile prime sînt supuse unor operații de pregătire, ca: sfărîmarea, amestecare, umezire etc. cu scopul de a introduce în cuptor un cărbune cît mai omogen și cu o granulație de 0,1-5 mm.

#### 1.2.1.3.2. Cuptoare de cocsificare.

Se deosebesc prin :

- felul de amplasare a camerelor de încălzire: verticale sau orizontale ;

- prin modul de recuperare al căldurii.

În mod obișnuit o baterie de cocsificare (fig. 1.8) constă din 50 - 100 camere înguste de cocsificare (1), care au

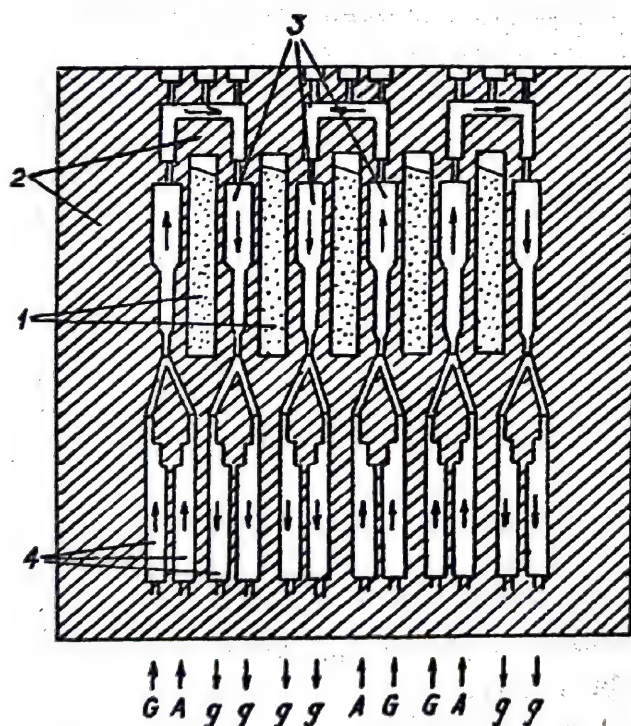


Fig. 1.8 Secțiune într-o baterie de cocsificare ;

1-camere de cocsificare; 2-pereți din zidărie refractară; 3-camere de ardere; 4-recuperatoare de căldură; A-aer; G-gaz combustibil; g-gaze arse.

următoarele dimensiuni:  $L = 10-15$  m,  $l = 0,4-0,6$  m,  $h = 2-5$  m; volum util =  $10-18$  m<sup>3</sup>.

Camerele de cocsificare sînt separate între ele prin pereți intermediari (2) construiți din cărămidă refractară, în interiorul cărora sînt amenajate camerele de ardere (3). Sub camere se află recuperatoarele de căldură (4).

Camera de cocsificare este un aparat care funcționează periodic. După ce cărbunele este introdus în cameră se închid

ușile de încărcare și camerele se pun în legătură cu conducta de gaz, prin care amestecul complex de materii volatile (gazul brut) este transportat la secția de prelucrare. Incălzirea bilaterală, dinspre pereți spre centrul camerei, duce la apariția unor zone de creștere diferențiată a temperaturii încărcăturii de cărbune, simetrice în raport cu planul median al camerei de cocsificare. În timp ce la periferia camerei încălzirea cărbunelui este rapidă, temperatura crescând brusc, spre centrul încărcăturii ridicarea temperaturii decurge mai lent. Astfel, straturile marginale ating temperatura finală de cocsificare practic după 4 ore, pe când centrul ajunge la această temperatură de-abia după 20 ore. Succesiunea stărilor concomitente de uscare, plastifiere, întărire și degazare a încărcăturii, prezentată în fig. I.9 ilustrează schematic procesul de cocsificare, din momentul încărcării cărbunelui (etapa a) până la terminarea cocsificării (etapa d).

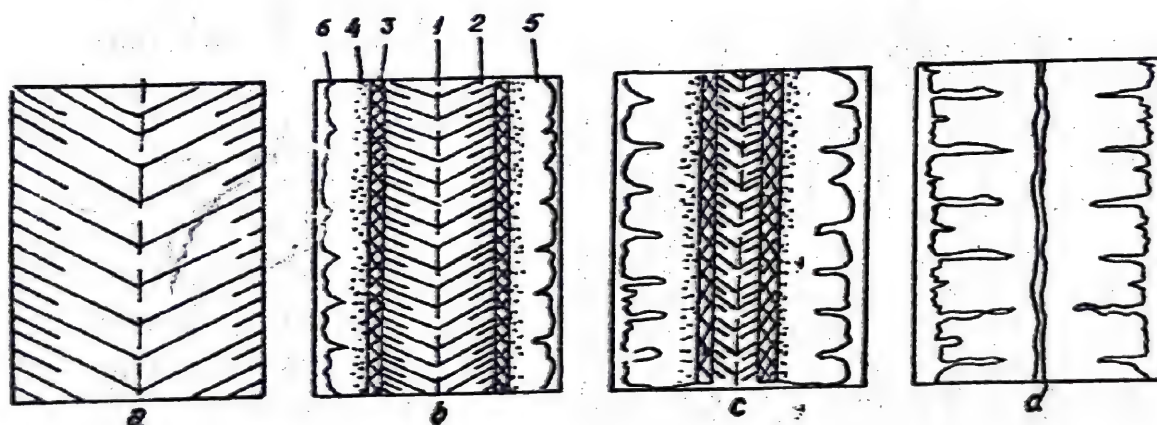


Fig. I.9 Reprezentarea schematică a desfășurării procesului de cocsificare în camerele de cocs.

a-d- etape succesive;

1-cărbune umed; 2-cărbune uscat;

3-strat plastic; 4-zonă de reîntărire;

5-senicocs; 6-cocs

În general procesul de cocsificare durează 14 -28 ore, în care timp temperatura în camerele de încălzire este de



maxim  $1450^{\circ}\text{C}$ , iar în interiorul camerelor de cocsificare de  $900 - 1.000^{\circ}\text{C}$ .

După ce procesul de cocsificare s-a terminat, se deschid ușile și cu un dispozitiv special de împingere se evacuează cocsul din cameră.

Cocsul, scos incandescent, se răcește brusc prin stingere cu apă, este trecut apoi la sortare de unde este încărcat în vagoane și trimis spre utilizare.

Stingerea cocsului cu apă prezintă o serie de inconveniente :

- se pierde o cantitate mare de energie (întreaga căldură înmagazinată în masa de cocs incandescent);
- se consumă o cantitate mare de apă ;
- cocsul se umezește și se sfarmă.

Din aceste cauze, în ultimul timp se preconizează metoda de răcire în camere închise ermetic, prin care circulă gaze inerte ( $\text{N}_2$ ), care se încălzesc astfel la  $600 - 700^{\circ}\text{C}$ ; căldura acestor gaze poate fi folosită la obținerea aburului, iar apoi gazele se reîntorc în circuit.

#### 1.2.1.3.3. Caracteristicile și domeniile de utilizare ale cocsului.

Randamentul în cocs este de  $65 - 75 \%$  ; acesta are aspectul grafitului, conține în masa sa combustibilă minim  $96,5 \%$  C, greutatea specifică reală de  $1,7 - 2,2$  , greutatea specifică aparentă de  $0,7 - 1,2$ ; greutatea volumetrică de  $400 - 500 \text{ Kg/m}^3$  și o putere calorică de  $6.000 - 7.900 \text{ Kcal/Kg}$ . Porozitatea cocsului definită prin raportul  $100(\bar{\tau}_r - \bar{\tau}_a / \bar{\tau}_a)$ , în care:  $\bar{\tau}_r$  este greutatea specifică reală,

$\bar{\tau}_a$  - greutatea specifică aparentă, variază între  $40 - 55 \%$ .

Alte proprietăți importante ale cocsului sînt: rezistența mecanică, capacitatea de reducere a bioxidului de carbon și viteza de ardere.

Se întrebuintează la obținerea fontei în furnale, în turnătorii, la aglomerarea minereurilor, ca reducător în metalurgia neferoasă, în industria sodei, a carbidului etc. De asemenea, cocsul este folosit ca materie primă în procesele de gazeificare, drept material de umplutură în turnuri și combustibil.

Cerințele impuse cocsului de diferiți consumatori sînt destul de variate (tab. I.8).

Tab. I.8 Condițiile de calitate impuse cocsului de diferiți consumatori.

Caracteristici	Cocs pentru furnale	Cocs pentru turnătorii	Cocs pentru fabricarea carbidului
umiditate, %	max. 5	max. 4	max. 11
cenușă, %	10-12	max.10	8,5-9
materii volatile,%	1,5-4	max.2,5	1-1,5
sulf, %	max.2,5	max. 1	0,5-0,7
granulație, mm	25-40	60	10-20 sau 20-40
greutate volumetrică, Kg/m <sup>3</sup>	440-500	400-500	450-455

#### I.2.1.3.4. Procedee moderne pentru cocsificarea cărbunilor neaglutinanți.

După cum s-a indicat, datorită necesității mereu crescînde de cocs și a epuizării resurselor de huile cocsificabile, s-au studiat o serie de procedee care să permită cocsificarea unor cărbuni de calitate mai inferioară. O parte din aceste procedee au ajuns la scară industrială, cu o producție de zeci sau sute de mii tone anual, iar altele sînt în fază pilot sau semi-industrială.

Varietatea procedeelor propuse este foarte mare, datorită diferitelor sorturi de cărbuni folosiți, precum și datorită fluxurilor tehnologice elaborate. În general, aceste procedee pot fi împărțite în două mari grupe :

- procedee de fabricare a cocsului din cărbuni brichetați ;
- procedee prevăzute cu tratament termic ulterior cocsificării.

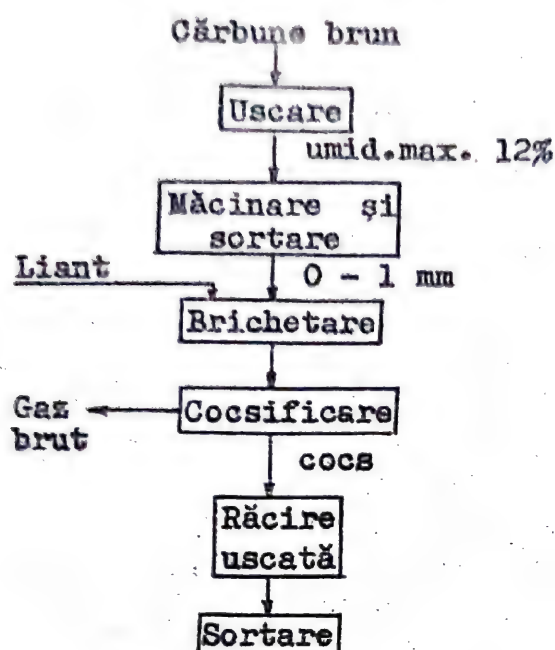
Ca exemplu, din prima grupă, cităm procedeul de fabricare a cocsului din cărbuni bruni, utilizat la uzina chimică din Lanchhammer - R.D.G. (fig. I.10).

Structura cocsului brichetat, astfel obținut, nu seamănă cu structura cocsului clasic, deoarece la producerea sa nu au avut loc procese de plastifiere și aglutinare, ci doar o păstrare a rezistenței brichetelor inițiale.

Totodată, mărimea brichetelor de cocs obținute este limi-



tată (maxim 150 g) deoarece greutatea brichetelor inițiale este de circa 300 g, iar contracția la cocsificare a acestora reprezintă circa 50 - 53 %.



Cocs spre utilizare  
(rand. circa 55%)

Fig. I.10 Fluxul de fabricare a cocsului din cărbuni bruni pămîntoși (R.D.Germania).

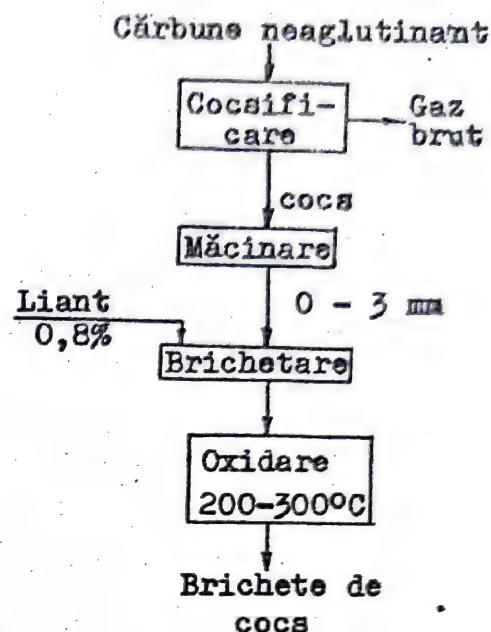


Fig. I.11 Fluxul de fabricare a cocsului din cărbuni neaglutinanți, (R.P.Polonia).

Cocsul obținut se poate folosi în industria chimică, în gazogene, la aglomerarea minereurilor, în metalurgia neferoasă și numai în foarte mică măsură ca adaos la cocsul clasic în furnale.

Pentru a exemplifica tehnologii din grupa a doua, în fig. I.11 este prezentat fluxul de fabricare a cocsului din cărbuni necocsificabili, prin procese de cocsificare și oxidare - elaborat de Institutul de prelucrare chimică a cărbunilor de la Zabrze (R.P.Polonia). Brichetele de cocs astfel obținute se pot folosi în metalurgia neferoasă, în industria chimică și drept combustibil.

În țara noastră acest procedeu a fost cercetat în cadrul Institutului de Energetică al Academiei R.S.România, folosindu-se cocs mărunț, produs prin fluidizare și bitum neparafinos.

#### I.2.1.4. Separarea produselor din gazul brut de cocserie.

După cum se știe industria cocschimică este furnizoarea unui bogat sortiment de produse (fig. I.12) utilizate ca materii prime în diverse ramuri industriale .

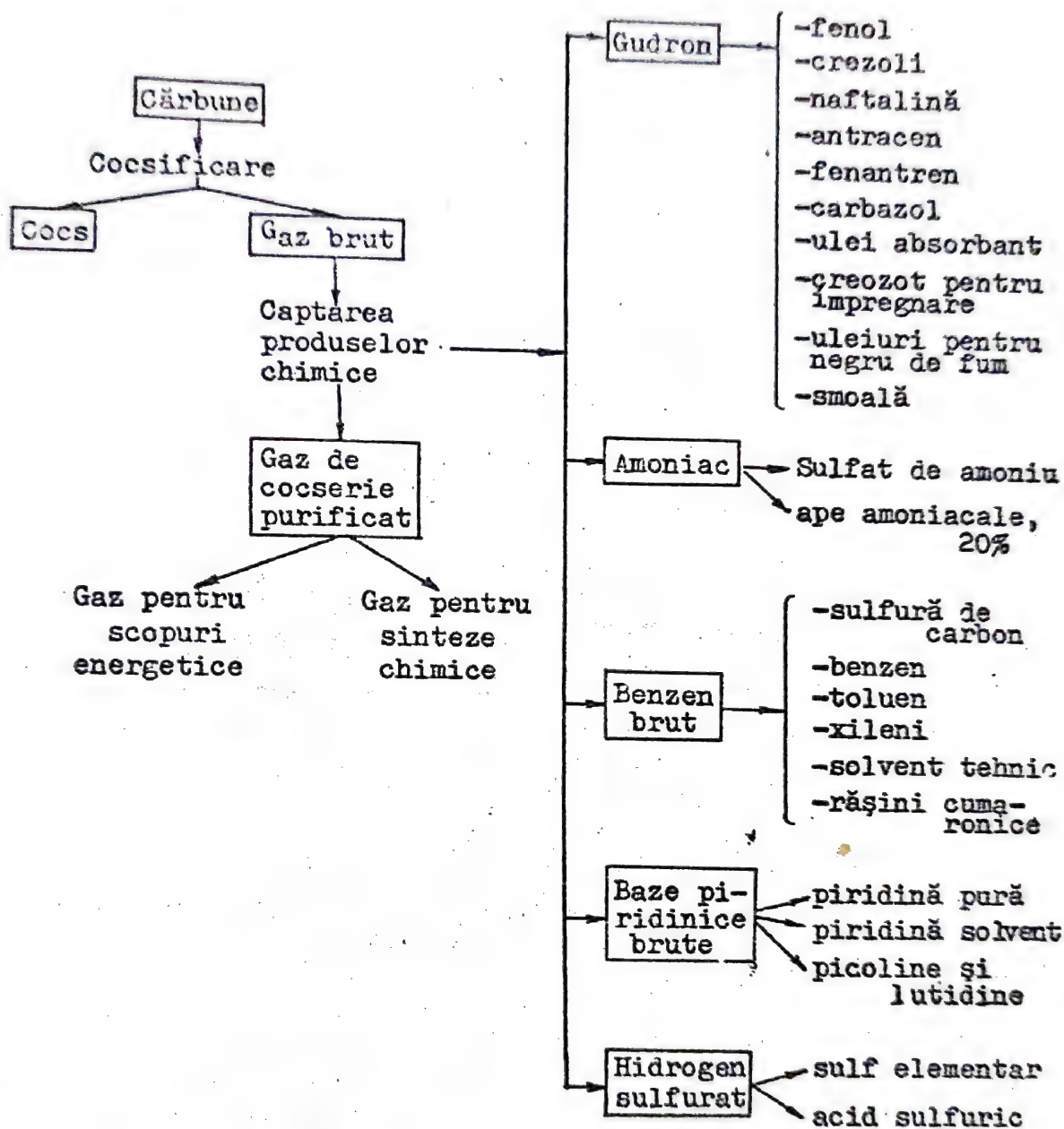


Fig. I.12 Principalele produse ale industriei cocschimice .

În mod obișnuit, gazul brut și produsele chimice separate din acesta constituie circa 30 % din producția fizică și valorică a cocseriilor. Amploarea procesului de captare și epurare depinde pentru fiecare produs în parte de rentabilitatea procesului propus, de valoarea produsului obținut și posi-



bilitățile de consumare ale acestuia, precum și de gradul de purificare a gazului, impus de folosirea lui în condiții tehnice date. În fig. I.13 este prezentat fluxul tehnologic de epurare a gazului și de captare a produselor chimice la cocseria Hunedoara.

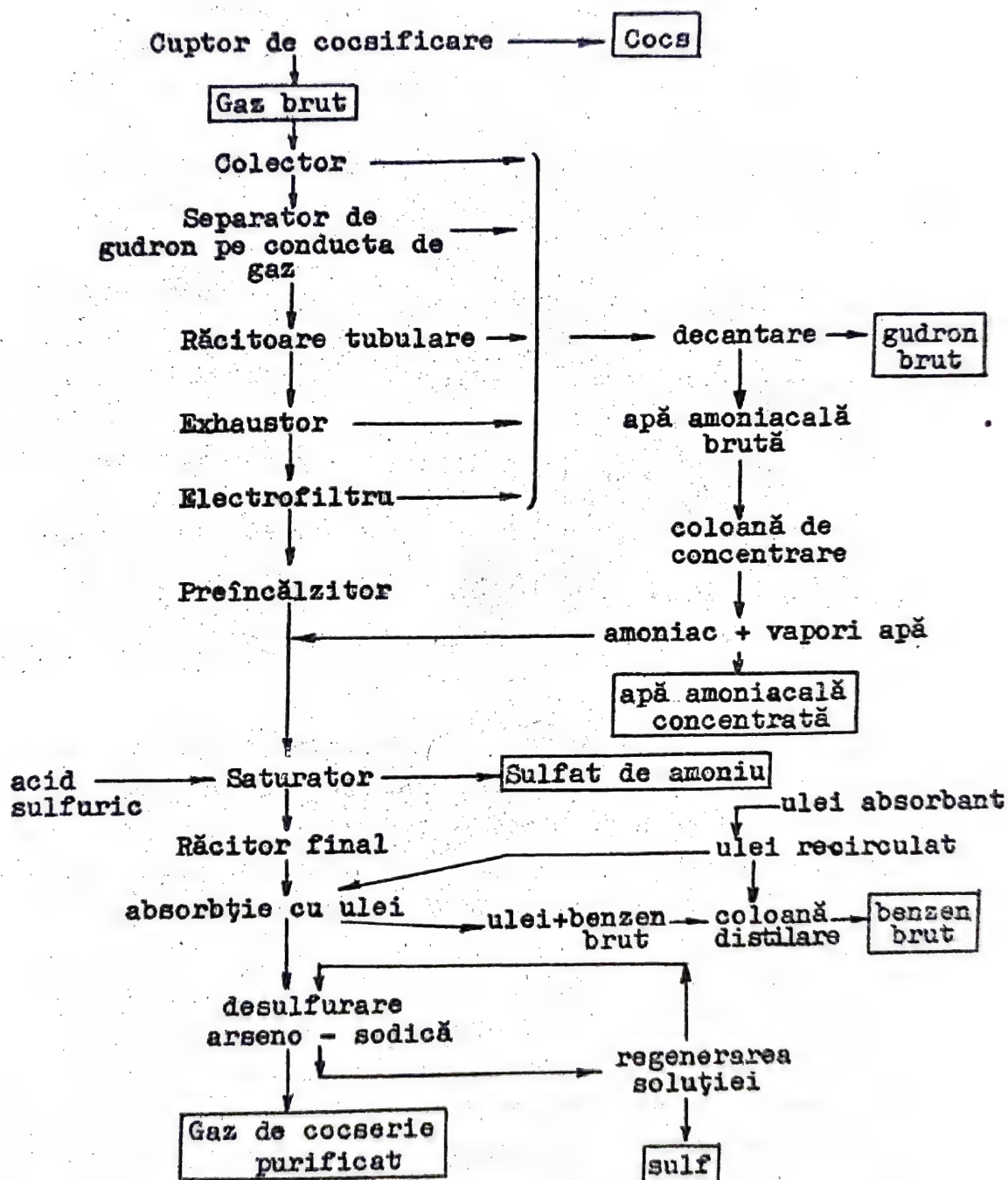


Fig. I.13 Fluxul de prelucrare a gazului brut la cocseria Hunedoara.

#### I.2.1.4.1. Separarea și prelucrarea gudronului.

##### Separarea gudronului.

În conformitate cu bilanțurile efectuate, gazul de cocsificare brut conține 80 - 150 g gudron/ $m^3$  gaz epurat care se separă prin răcire și condensare în modul următor :

Cu ajutorul unui exhaustor gazul brut este aspirat din fiecare cameră de cocsificare și trecut spre omogenizare la un colector comun.

Schema și principiul de funcționare al colectorului este prezentată în fig. I.14

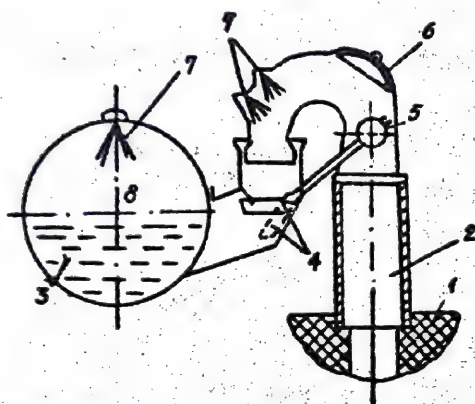


Fig. I.14 Conducta și colectorul de gaz brut.  
1-cuptor de cocsificare;  
2-conductă; 3-colector;  
4-clapetă pentru închidere hidraulică; 5-pîrghie de acționare a clapetei; 6-capac care face legătura cu atmosfera; 7-ajutaje de stropire .

În perioadele în care cuptorul de cocsificare se află în funcționare clapeta (4) este deschisă, iar în perioadele în care se găsește pe descărcare - încărcare, conducta de gaz (2) este decuplată de la colector (3) prin ridicarea automată a clapetei (4) și totodată se deschide capacul (6) care face legătura cu atmosfera.

Pe traseul conductei (2) și în cadrul colectorului (3) gazul este stropit cu apă amoniacală caldă, prin ajutajele (7), în scopul răcirii de la 750 - 800°C la circa 85 - 90°C. Întrucît temperatura gazului se menține deasupra punctului de rouă (78-85°C) nu are loc condensarea vaporilor de apă din gaz, ci dimpotrivă o vaporizare parțială a apei de stropire, care provoacă răcirea și condensarea parțială a gudronului (50-60 %).

După colector, gazul brut conține deci cantități mari de vapori de apă și cantități apreciabile de gudron (40-50% ); condensarea apei și a gudronului rămas se realizează prin răcirea, în continuare, a gazului pînă la 25-30°C. Această operație denumită răcire primară se poate realiza fie folosind răcirea



directă (turnuri de spălare sau scrubere), fie cea indirectă (răcitoare tubulare). Răcirea directă prezintă avantajul unei mari eficiențe a răcirii și o îndepărtare avansată a gudronului, însă prezintă și marele dezavantaj că, rezultă cantități mari de ape impurificate (cu fenoli, gudroane, hidrogen sulfurat și amoniac), iar cheltuielile necesare pentru denocivizarea acestora, înaintea deversării în râuri, sînt mari. Din aceste motive, la cocseriile moderne se utilizează numai răcirea indirectă, folosind, în special, răcitoare intensive cu țevi orizontale (fig. 1.15).

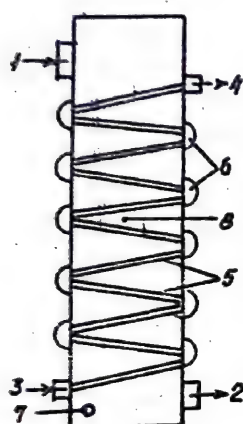


Fig. 1.15 Răcitor intensiv cu țevi orizontale.

1-intrarea gazului; 2-ieșirea gazului; 3-intrarea apei de răcire; 4-ieșirea apei; 5-fascicol de țevi; 6-comunicații între țevi; 7-ieșirea condensului (gudron + ape amoniacale).

Gazul brut, care iese din răcitor, întrucît mai conține 2-5 g gudron/ $m^3$ N gaz sub formă de picături fin dispersate, este trecut la purificare în degudronatoare mecanice (tip Pelouse - turnuri cu șicane sau site perforate) sau în electrofiltre. În cocseriile moderne se utilizează numai electrofiltre deoarece acestea realizează grade avansate de purificare (sub 0,01 g gudron/ $m^3$ N gaz purificat).

Condensatul separat în colector, răcitor și electrofiltru, este unit într-o conductă comună și trimis la decantare pentru a separa gudronul de apele amoniacale. Randamentul în gudron este de 2 - 4 % față de șarja supusă cocsificării.

#### Prelucrarea gudronului.

Gudronul brut este un lichid viscos, de culoare neagră, cu miros specific; are umiditatea de maxim 5 %, densitatea la 20°C, este cuprinsă între 1,15 - 1,25 Kg/ $m^3$ ; viscozitatea la 100°C, este de 1 - 2°E, iar căldura specifică medie (25-210°C), de 0,524 Kcal/Kg.grd.

Compoziția chimică a gudronului de cărbune este foarte complexă și din acest motiv o analiză completă nu s-a realizat

încă; se consideră că are peste 10.000 componenți, dintre care pînă în prezent s-au identificat și izolat circa 350. S-au izolat compuși din următoarele grupe :

- a) hidrocarburi parafinice, olefinice și acetilenice;
- b) hidrocarburi aromatice : benzen și omologi, naftalină, metil-naftalină, antracen, fenantren, fluoren, difenil, crisen, acenaften etc;
- c) derivați oxigenați : fenol, crezoli, xilenoli ;
- d) derivați cu azot : piridină, chinolină, carbazol, indol, pirol etc.;
- e) derivați cu sulf : tiofen, tiotoluen, sulfuri și disulfuri.

Datorită compoziției sale complexe, din gudron nu se pot separa direct produse pure, ci prelucrarea sa necesită următoarele operațiuni principale :

- deshidratare ;
- rectificare cu separarea fracțiunilor principale pe grupe de componenți ;
- separarea unor componenți în stare pură, din fiecare fracțiune.

#### Deshidratarea gudronului.

Apa formează cu gudronul emulsii stabile, datorită cărui fapt picăturile de apă reținute de gudron, în timpul prelucrării acestuia, determină formarea unei spume abundente, care provoacă mari greutăți în tehnică ; de aceea este absolut necesară o deshidratare prealabilă a gudronului. Aceasta se poate face prin mai multe metode dintre care cea mai răspîdită este deshidratarea prin evaporare. În acest scop, gudronul este preîncălzit la circa 150°C într-un cuptor tubular, apoi este trecut într-un evaporator, unde se separă vaporii de apă și componenții cu punct de fierbere scăzut. După condensare, apa se separă de fracțiunea ușoară pe baza diferenței de densitate.

#### Distilarea gudronului.

În prezent, în majoritatea întreprinderilor, distilarea gudronului se efectuează pe principiul vaporizării în echilibru, folosind instalații prevăzute cu un cuptor tubular (1), două coloane de rectificare (2) și un evaporator (3) pentru deshidratarea gudronului (fig. I.16).



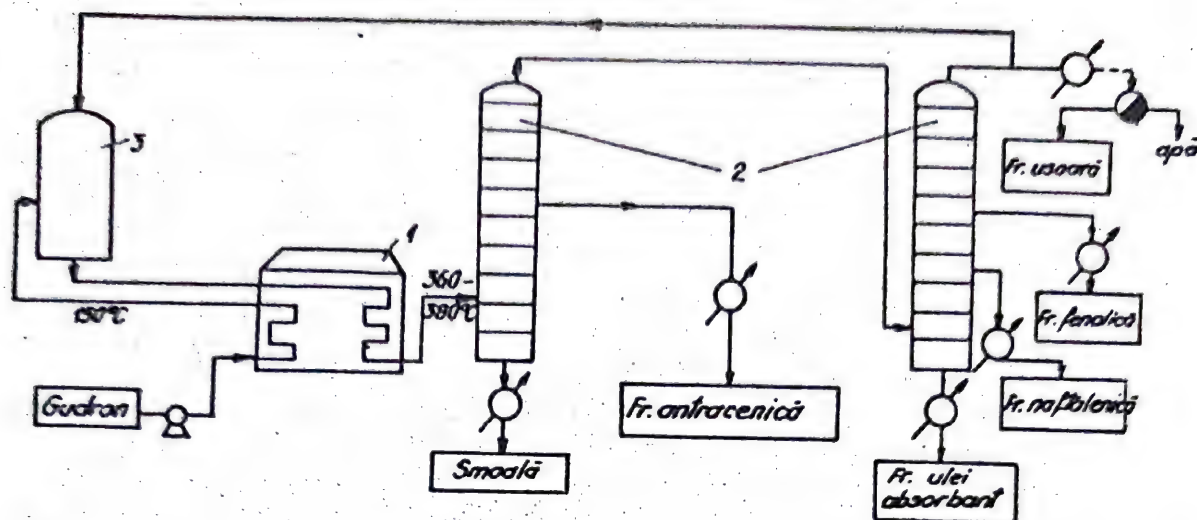


Fig. I.16 Deshidratarea și distilarea gudronului.

Fracțiunile obținute prin distilarea gudronului sînt prezentate în tab. I.9.

Tab. I.9 Distilarea fracționată a gudronului (cocseria Hunedoara).

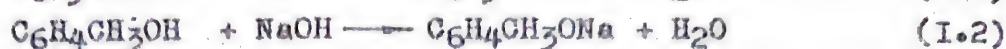
Nr. crt.	Denumirea fracțiunii	Intervalul de temperatură la distilare, °C	Randamentul fracțiunii, %
1.	Fracțiune ușoară	>170	0,5 - 0,8
2.	Fracțiune fenolică	170 - 230	6 - 8
3.	Fracțiune naftalenică	230 - 280	10 - 13
4.	Fracțiune ulei absorbant	280 - 310	5 - 6
5.	Fracțiune antracenică	310 - 360	19 - 21
6.	Reziduu (smoală)	temp. de înmuiere 70 - 80	55 - 58

Productivitatea instalațiilor de distilare tubulară este de circa 200 - 400 t/ 24 ore.

Separarea componentilor principali din fiecare fracțiune.

- 1) Uleiul ușor, deoarece conține un procent ridicat de benzen se trimite în secția de prelucrare a benzenului brut.
- 2) Fracțiunea fenolică avînd un conținut de 30 - 32 % fenoli și crezoli este folosită pentru separarea acestor compuși.

În acest scop, după ce se separă prin cristalizare cantitățile de naftalină conținute, fracțiunea respectivă se tratează cu o soluție de hidroxid de sodiu, circa 10 %, la 50°C, când au loc următoarele reacții :



Operația se efectuează într-o serie de malaxoare tronconice, prevăzute cu agitator mecanic și manta de încălzire, prin care circulă abur. Se agită 3 - 4 ore, apoi se lasă să decanteze; se separă trei straturi :

- stratul superior format din ulei defenolat ;
- stratul mijlociu, care reprezintă o emulsie de fenolați în ulei;
- stratul inferior, care cuprinde soluția de fenolați și hidroxidul de sodiu în exces.

Stratul inferior se separă și deoarece mai conține încă circa 18 % ulei, este tratat cu vapori de apă pentru antrenarea acestora, apoi soluția de fenolați se descompune cu bioxid de carbon :



Soluțiile de carbonat de sodiu, separate prin decantare, sînt folosite pentru recuperarea hidroxidului de sodiu, necesar în reacțiile (I.1) și (I.2).

Amestecul de fenoli și crezoli astfel obținut, mai conține încă pînă la 25 % fenolați nedescompuși și de aceea se tratează cu acid sulfuric diluat care descompune total fenolații. Amestecul obținut se trimite la coloane de spălare cu apă, uscare și fracționare, unde se separă o fracțiune de fenol și una de crezoli.

Fenolul brut obținut se purifică fie prin rectificare la presiune scăzută, fie prin cristalizare, în prezență de apă, la temperaturi de -10°C.

Pentru separarea izomerilor crezolilor se procedează în modul următor: prin distilare fracționată se separă o-crezolul (p.f. = 193°C), iar m- și p- crezolul se separă prin tratare cu acid sulfuric fumant, când se obțin derivații sulfonici respectivi, dintre care acidul p-crezol sulfonic este cristalin, iar acidul m-crezol sulfonic, lichid. Se mai folosește în practică separarea cu ajutorul solvenților selectivi și distilarea





azeotropă sau extractivă.

3) Din fracțiunea naftalenică, ca și din uleiul neutral rezultat la separarea fenolilor se recuperează, în special naftalina. Pentru aceasta fracțiunea respectivă se introduce în vase de cristalizare, unde timp de circa 8 zile cristalizează naftalina brută, care mai reține până la 25 % ulei. Aceasta se separă prin filtrare sau centrifugare, se topește, se spală cu o soluție diluată de sodă și soluție concentrată de acid sulfuric și apoi cu apă caldă, iar produsul rezultat se purifică prin distilare în vid sau prin sublimare.

4) Fracțiunea de ulei absorbant este folosită ca atare drept solvent selectiv chiar în aceeași întreprindere, la separarea din gazul de cocserie a benzenului brut.

5) Separarea antracenului, carbazolului, fenantrenului, flourenului etc. Fracțiunea antracenică se caracterizează printr-un număr mare de componenți care cristalizează deodată, însă în proporții mici.

Pentru a izola antracenul, se încălzește fracțiunea respectivă în retorte închise, timp de 2-3 ore cu hidroxid de sodiu, pentru a distruge compușii cu azot și apoi se lasă să cristalizeze la temperatura de 40-50°C.

După cristalizare se filtrează sau se centrifughează, când rezultă un ulei greu și o parte solidă care conține circa 25 % antracen. Uleiul se distilă și se lasă să cristalizeze din nou când se obține o masă solidă cu circa 40 % antracen. Produsul solid astfel obținut, se dizolvă apoi în solvenți selectivi care solvă majoritatea impurităților, dar care este foarte puțin solubil pentru antracen; datorită acestui fapt din soluție cristalizează antracenul și carbazolul. Masa solidă separată se solvă în piridină sau acetonă, când antracenul cristalizează iar carbazolul rămâne în soluție. După filtrare rezultă antracen cu o puritate de 65 %, după care o nouă cristalizare și antrenare cu vaporii de apă conduce la obținerea antracenului comercial, de puritate 80 - 90 %.

Din uleiul greu, separat la cristalizarea antracenului, se pot izola prin distilare fracționată în vid: fenantren, crisen etc. Aceste hidrocarburi se purifică prin recristalizări repetate.

6) Smoala de gudron se întrebuințează la pavarea străzilor și ca liant la brichetarea cărbunilor. Prin distilare frac-

ționată în vid se pot separa: metil-amină, chinoleină, dimetil-piridină, pirol, hidrocarburi aromatice policiclice etc.

#### I.2.1.4.2. Separarea amoniacului din gazul de cocserie.

Din cantitatea totală de azot conținută în cărbune, în timpul procesului de cocsificare, circa 10-20 % se transformă în amoniac, ceea ce corespunde unei concentrații de 6-9 g/m<sup>3</sup>N de gaz brut.

În a doua jumătate a secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea, separarea amoniacului din gaz avea drept scop principal valorificarea lui ca îngrășămint (sub formă de sulfat de amoniu). Începînd însă, din a doua decadă a secolului al XX-lea dezvoltarea industriei de amoniac sintetic a făcut să dispară interesul economic pentru captarea amoniacului; în prezent, captarea sa este o operație neeconomică, fiind impusă numai de cerințele de coroziune și de poluare.

Intr-o întreprindere cocsochimică, separarea amoniacului sub formă de sulfat de amoniu, poate fi efectuată prin trei metode :

- Metoda directă : gazul brut de la colector este degudronat în stare caldă și condus direct la saturatorul cu acid sulfuric pentru reținerea amoniacului. Deși metoda este simplă nu s-a extins din cauza dezavantajelor pe care le prezintă: impurificarea sulfatului cu gudron, nu se pot capta bazele piridinice din gaz, coroziune mare a aparaturii.

- Metoda indirectă : constă în reținerea totală a amoniacului din gaz sub formă de apă amoniacală, care apoi este supusă concentrării și distilării, în prezență de lapte de var. Vaporii de apă și amoniac rezultați sînt trecuți în continuare la saturator. Metoda prezintă avantajul că produce fie ape amoniacale concentrate, fie sulfat de amoniu, însă necesită o instalație complicată și un consum mare de energie.

- Metoda semidirectă (fig. I.17) este cea mai răspîdită, prezentînd avantajele ambelor metode descrise mai sus.

După cum s-a arătat mai înainte, condensul separat în răcitor, exhaustor și electrofiltru (1,2,3) este colectat într-o conductă comună, și separat pe baza diferenței de densitate în decantorul (4). În apele amoniacale, care rețin circa 40-50 % din amoniacul conținut în gazul brut, amoniacul se găsește sub două forme :

- ca amoniac "liber" sau "volatil", dizolvat ca atare în



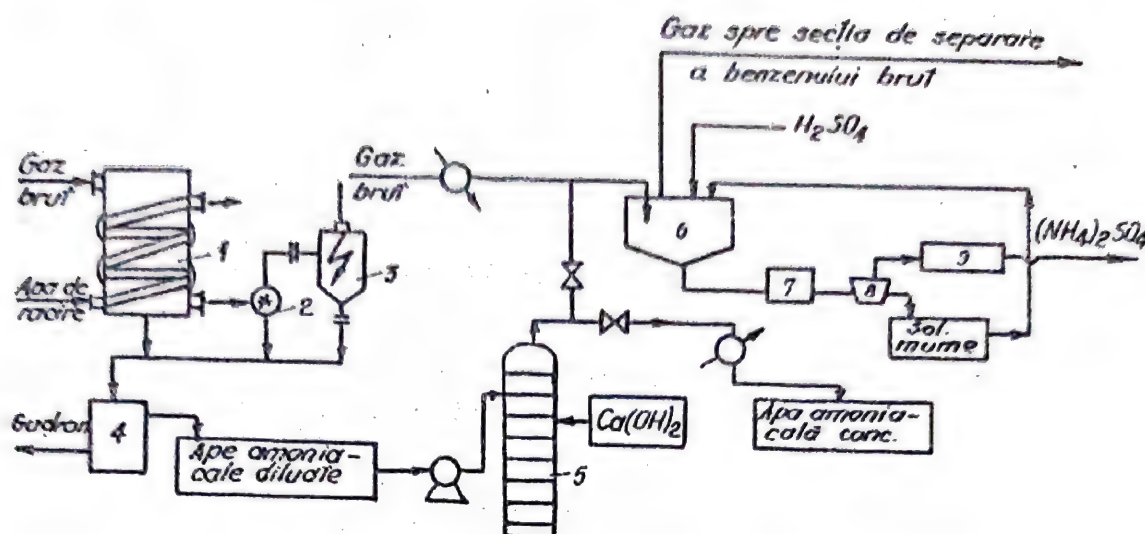
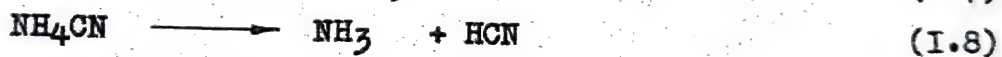
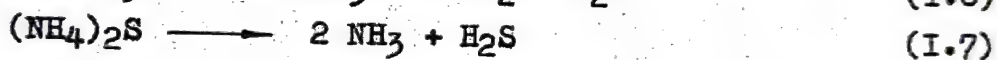
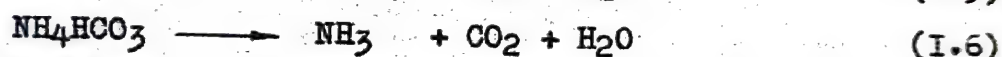
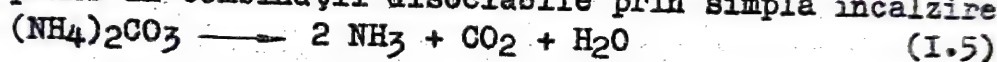
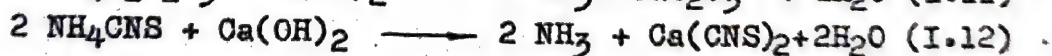
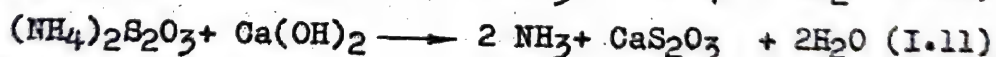
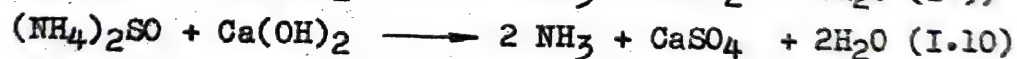
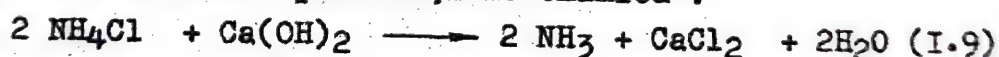


Fig. I.17 Metoda semidirectă de obținere a sulfatului de amoniu.

apă sau prins în combinații disociabile prin simplă încălzire :

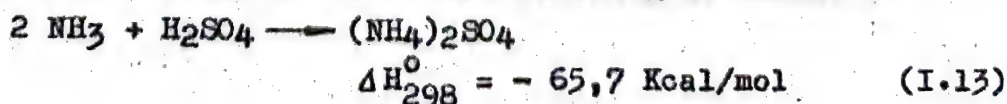


- ca amoniac "legat" sau "fix", în combinații din care nu poate fi scos decât prin acțiune chimică :



Datorită acestui fapt, apa amoniacală diluată, de la decantorul (4) este trecută la coloana de distilare (5), unde sub influența căldurii și a hidroxidului de calciu se separă amoniacul.

Gazul brut separat în electrofiltrul (3), având o temperatură scăzută, circa 30°C, iar regimul optim de lucru în saturator fiind de 50-60°C, este trecut printr-un preîncălzitor și înainte de a intra în saturator (6) se unește cu amoniacul degajat de la coloana de distilare (5). În saturator gazele barbotând prin acid sulfuric formează sulfatul de amoniu :



În practică, dat fiind prezența în gazul brut a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCNS}$ , precum și diluția acidului sulfuric, căldura reacției este, după A.Eisenberg, de 283,5 Kcal/Kg sulfat.

Pentru o desfășurare normală a procesului de reținere a amoniacului și de separare a cristalelor de sulfat de amoniu este necesară menținerea acidității în saturator, la 6 - 8 %, temperatura de 50-60°C și agitarea soluției.

Cristalele de sulfat de amoniu și o parte din soluția mume din saturator sînt trecute la un recipient (7) și apoi la centrifugare (8), unde se efectuează nu numai îndepărtarea soluției mume, ci și spălarea cristalelor cu apă caldă în vederea reducerii acidității. Soluția-mumă și apele de spălare sînt reîntoarse în circuit iar sulfatul de amoniu centrifugat se usucă pe un transportor vibrant (9) sau într-un uscător cu strat fluidizat. Condițiile de calitate ale sulfatului de amoniu sînt prezentate în tab. I.10.

Tab. I.10 Condiții de calitate pentru  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Calitatea	STAS 4721-62
Conținut de $\text{N}_2$ , min. %	20,7
Aciditate liberă, max. %	0,2
Umiditate, max. %	1,5
Greutate volumetrică, în vrac, $\text{Kg/m}^3$	827 - 899
Culoare	albă, alb-cenușie sau slab gălbuie

În unele cazuri, cînd se urmărește separarea amoniacului și sub formă de ape amoniacale concentrate, vaporii de apă și amoniac care se degajă pe la capul coloanei de distilare (5) sînt trecuți direct la condensare. Apa amoniacală concen-

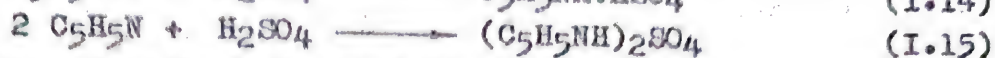
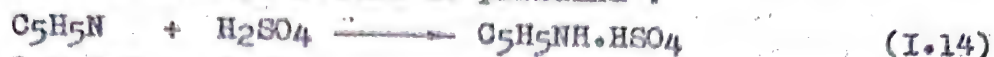
trată, produsă la Hunedoara, are următoarea compoziție :  $\text{NH}_3$  (16-20 %),  $\text{CO}_2$  (circa 100 g/l),  $\text{H}_2\text{S}$  (circa 50 g/l); se livrează uzinelor de sodă.

#### I.2.1.4.3. Separarea bazelor piridinice ușoare.

Din azotul conținut în cărbune, circa 1,5% se găsește în produsele volatile sub formă de baze piridinice. Acești compuși sînt reținuți parțial în gudron (bazale piridinice grele, cu puncte de fierbere peste 160°C), majoritatea însă trec în apa amoniacală diluată (0,2-0,5 g/l) sau rămîn în gaz (0,2-1,1 g/ $\text{m}^3\text{N}$ ), ca baze piridinice ușoare.



În saturator, piridinele sînt reținute împreună cu amoniacul ca sulfat acid și neutru de piridină :



În condițiile funcționării normale a saturatorului (50-60°C, aciditate 6-8 %) pierderile de piridine în gazul rezultat din saturator sînt minime (5-10 %), iar concentrația piridine-lor în soluția-mumă este de 12-15 g/l. Extracția bazelor piridinice reținute în soluția-mumă se realizează prin neutralizarea acestora cu amoniac (fig. I.18).

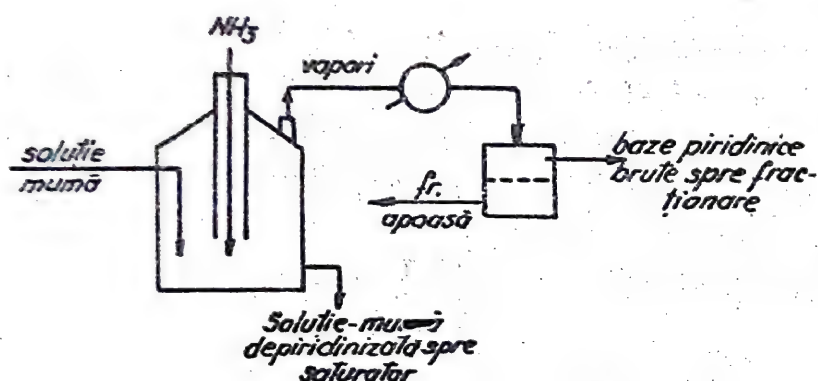
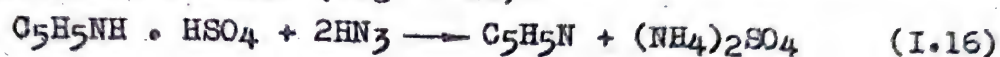


Fig. I.18 Schema extragerii bazelor piridinice ușoare din soluția-mumă rezultată la centrifugarea sulfatului de amoniu.

Fracționarea amestecului de baze piridinice brute este prezentată în tab. I.11.

Tab. I.11 Fracționarea amestecului de baze piridinice.

Compusul	URSS		RFG	
	Temp.de fierbere °C	%	Temp.de fierbere °C	%
Piridină	119	40-45	115	69
$\alpha$ -picolină (2 metil-piridină)	129	12-15	129	3
$\beta$ -picolină (3 metil-piridină)	144	10-15	143	3,5 <sup>m</sup>
$\gamma$ -picolină (4 metil-piridină)	145	-	145	1
Lutidine (dimetil-piridine)	144-158	5-10	172	0,6
Colidine (2,4,6 trimetil-piridine)	-	-	184	4
Anilină	-	-	238	12
Chinoline	-	15-25	-	-
Reziduuri				

≡ conține  $\beta$ -picolină și 2,6 lutidină;

Compușii piridinici sînt utilizați ca materii prime în industria chimico-farmaceutică (sulfamide, acid nicotinic etc), la obținerea de antidăunători agricoli, pentru industria de produși macromoleculari (mase plastice, fibre) etc.

#### 1.2.1.4.4. Separarea și prelucrarea benzenului brut.

Gazul de cocserie conține 20-40 g/m<sup>3</sup>N hidrocarburi aromatice ușoare, constituind așa numitul benzen brut. Pentru separarea acestuia din gazul brut se pot utiliza următoarele metode :

Comprimarea și răcirea gazului la temperaturi scăzute; pe această bază au fost studiate mai multe variante (Lenze, Ibing, Linde, Linde-Horpen, Koppers etc.) aplicarea lor fiind rentabilă numai în cazul cînd gazul debenzolat este transportat la mare distanță și este necesară o comprimare a acestuia.

Adsorbția pe cărbune activ sau silicagel; deși eficientă (randament de debenzolare 95 %) nu a căpătat o răspîndire largă din cauză că necesită o purificare prealabilă avansată a gazului de H<sub>2</sub>S, gudron și naftalină.

Absorbția în ulei (fig.I.19) este în prezent metoda cea mai răspîndită.

Intrucît, gazul separat în saturatorul de sulfat de amoniu are o temperatură de 50-60°C, iar în procesul de absorbție sînt necesare temperaturi sub 30°C, acesta este supus unei răciri, denumită răcire finală, care se realizează în scrubere (1) prevăzute cu polițe. Scruberele, au o capacitate de 50.000 m<sup>3</sup>N/h gaz, înălțimea de 37,5 m, diametrul de 4,5 m, iar debitul de apă pentru stropire de circa 6,5 m<sup>3</sup> pentru 1.000 m<sup>3</sup> gaz/h.

Prin răcire se produce și o separare de naftalină din gaz; apa cu naftalină este trecută într-un decantor special (2), naftalina separată este apoi trecută la topire (3) și purificare, iar apa rezultată la decantare, după răcire în turnul (4) este reintrodusă în circuit. Prin răcirea finală, conținutul de naftalină din gaz scade de la 1-1,2 g/m<sup>3</sup>N la 0,1-0,2 g/m<sup>3</sup>N.

Gazul răcit este trecut la instalația de absorbție, formată din 2-3 coloane de absorbție (5); gradul de debenzolare a gazului fiind de 88-94%. Uleiul saturat cu hidrocarburi benzenice este trecut printr-un schimbător de căldură (6) și printr-un preîncălzitor (7), pentru a intra în coloana de fracționare (8) cu o temperatură de 120-125°C. Uleiul debenzolat care rezultă la baza coloanei (8), fiind fierbinte, este trecut prin



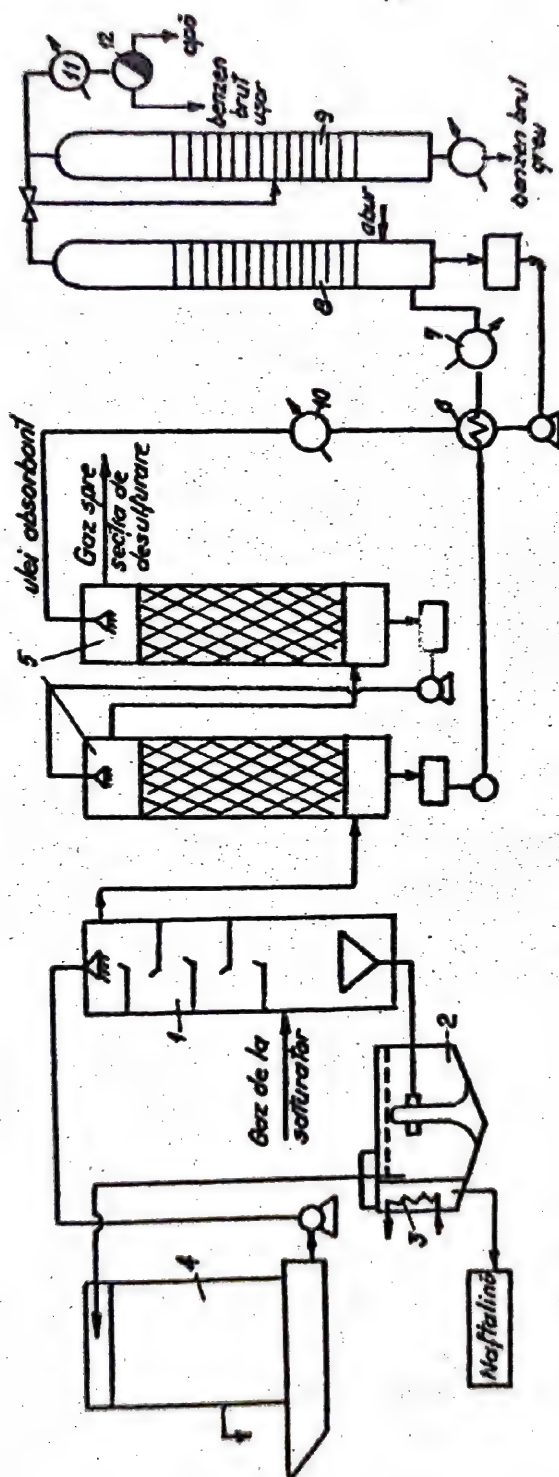


Fig. I.19 Schema unei instalații pentru separarea benzenului din gazul de coacșerie, prin absorbție în ulei.

schimbătorul de căldură (6) și printr-un răcitor (10) înainte de a fi reintrodus în circuitul coloanelor de absorbție (5). Benzenul brut, antrenat cu abur, care se separă la partea superioară a coloanei (8), poate fi trecut fie direct la răcire (11) și decantare (12), când se urmărește obținerea unei simple fracțiuni de benzen brut, fie în coloana de distilare (9) pentru a se obține două fracțiuni.

Benzenul brut, obținut în secția absorbție-desorbție a gazelor de cocserie, este un amestec complex de combinații chimice; principalii componenți sînt : benzen (55-75 %), toluen (12-22 %), xileni (2-6 %) și trimetil benzen (1-5 %), iar sub formă de impurități se găsesc : hidrocarburi parafinice, diverse combinații nesaturate (ciclopentadienă, stiren, cumarenă, inden), cantități reduse de combinații cu sulf ( $CS_2$ , tiofen), fenoli și baze piridinice.

Compoziția benzenului brut nu este constantă; ea depinde de compoziția cărbunilor supuși cocsificării și de condițiile tehnologice de lucru.

Datorită compoziției sale complexe, obținerea substanțelor individuale din benzenul brut nu este posibilă direct, ci mai întîi acesta este supus unei distilări când se obțin următoarele fracțiuni :

- fracțiune de cap ( $S_2C$  + hidrocarburi ușoare) . . . . . pînă la  $95^{\circ}C$
- fracțiune benzenică . . . . .  $95 - 130^{\circ}C$
- fracțiune toluenică . . . . .  $130 - 140^{\circ}C$
- fracțiune xilenică . . . . .  $140 - 160^{\circ}C$
- solvent nafta (reziduu rămas la distilare) . . . . . -

Pentru a obține benzen, toluen și xileni în stare pură, fiecare fracțiune este supusă operației de rafinare cu acid sulfuric și hidroxid de sodiu și apoi rectificării.

Prin rafinare, benzenul și toluenul sînt astfel purificați încît să distile în limite restrînse de temperatură ( $0,5-1^{\circ}C$ ). Totuși, în produsele finale mai rămîn urme de impurități, în special compuși cu sulf ( $CS_2$ , tiofen). Purificarea avansată de compuși cu sulf, se face numai cînd condițiile de utilizare a acestora o cer.

Xilenul comercial este un amestec de cei trei izomeri, în următoarele proporții : o-xilen 10-25 %, p-xilen 10-25 % și m-xilen 60 %; ca atare el este utilizat, în special, ca solvent.



Pentru separarea xilenilor între ei se poate folosi metoda fracționării înguste și separarea prin cristalizări fracționate la temperaturi joase; această operație nu se realizează în întreprinderile cocschimice, ci numai în combinatele petrochimice.

Prin prelucrarea fracțiunii de cap se pot produce fracțiuni concentrate de ciclopentadienă și sulfură de carbon; de asemenea, prin rectificarea ulterioară a solventului nafta se separă două fracțiuni (Nafta I și II) care sînt utilizate ca solvenți selectivi.

Din benzenul brut greu se pot extrage fracțiuni concentrate de inden și cumaronă, folosite la fabricarea rășinilor.

#### I. 2.1.4.5. Epurarea finală a gazului de cocserie.

Pentru fiecare tonă de cărbuni, se obțin în procesul de cocsificare cite 300-350 m<sup>3</sup> gaze necondensabile. Aceste gaze datorită compoziției lor (tab. I.12) au o putere calorică mare (4.000-4.500 Kcal/m<sup>3</sup>N) și de aceea sînt utilizate în mod obișnuit, drept combustibil casnic sau industrial. Fiind folosit și la încălzirea cuptoarelor de cocsificare mai este cunoscut și sub denumirea de gaz recirculat.

Tab. I.12 Compoziția gazului de cocserie epurat.

Component	% vol.
H <sub>2</sub>	57,0
CH <sub>4</sub>	24,0
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	2,2
CO	5,5
CO <sub>2</sub>	2,3
N <sub>2</sub>	8,5
O <sub>2</sub>	0,5

În prezent, în țările lipsite de gaze naturale, gazul de cocserie este utilizat și ca materie primă în industria chimică; în acest caz, prin metoda condensării fracționate la temperatură scăzută, se se-

pară din gaz următoarele componente : H<sub>2</sub>, gaz de sinteză (H<sub>2</sub> + CO), hidrocarburi saturate (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) și hidrocarburi nesaturate (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

Indiferent de domeniul de utilizare, întrucît gazul de cocserie, în afară de componentele principale, conține și cantități apreciabile de impurități - naftalină, compuși cu sulf și cu azot - este necesară a epurare prealabilă.

### Separarea naftalinei.

Gazul de cocserie mai conține circa 0,3 g naftalină/ $\text{m}^3\text{N}$ ; îndepărtarea acesteia este necesară, în special, în cazul transportului gazului prin conducte la distanțe mari, când depunerile de naftalină, prin sublimare, ar provoca obturarea conductelor. Epurarea se efectuează prin spălarea gazului cu tetralină, ulei antracenic sau ulei solar (o fracțiune de motorină cu interval de distilare 265-350°C), în turnuri prevăzute cu material de umplură.

### Separarea compuşilor cu sulf și azot din gazul de cocserie.

În procesul de cocsificare, 20-50 % din sulful conținut în cărbune trece în gazul brut; cea mai mare parte se găsește sub formă de  $\text{H}_2\text{S}$  (4-60 g/ $\text{m}^3\text{N}$ ), sulfură de carbon, oxisulfură de carbon, tiofen și mercaptani circa 0,2-0,7 g/ $\text{m}^3\text{N}$ .

Conținutul în HCN în gazul de cocserie este de 0,4-2 g/ $\text{m}^3\text{N}$  reprezentând 0,5-2 % din azotul cărbunelui.

Îndepărtarea compuşilor cu sulf și azot este necesară din următoarele considerente :

- La utilizarea gazului de cocserie drept combustibil, combinațiile cu sulf și azot exercită o acțiune corosivă și poluantă.

- În procesele de prelucrare chimică a gazului de cocserie, combinațiile cu sulful sînt otrăvuri puternice pentru catalizatori și totodată înrăutățesc calitatea produselor obținute.

- Recuperarea sulfurii ca atare sau sub formă de acid sulfuric îmbunătățește economicitatea fabricării cocsului.

Metodele de epurare folosite pînă în prezent, se pot clasifica în două grupe mari : metode pe cale umedă și metode pe cale uscată.

#### Metode de epurare pe cale umedă.

Se bazează pe absorbția sau chemosorbția compuşilor cu sulf sau cu azot în gaz, în soluții alcaline sau neutre, urmată de desorbția acestora prin suflare de aer, ridicarea temperaturii, sau reducerea presiunii.

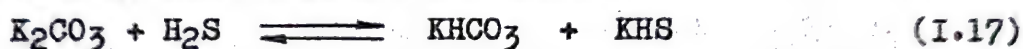
În general, metodele de epurare pe cale umedă se caracterizează printr-o eficiență relativ scăzută (grad de desulfurare 60-90 %), totuși, sînt larg utilizate în tehnică, întrucît permit sulfurii să fie recuperat sub diferite forme și necesită o



aparatură simplă ce poate fi ușor automatizată.

Dintre metodele folosite, cea mai largă răspîndire o au : metoda cu soluții de carbonați alcalini, metoda cu baze organice, cu soluții arseno-sodice, cu soluții de polisulfură de amoniu și cu alcool metilic.

Metoda cu soluții de carbonați alcalini se aplică în practică în diferite variante tehnologice sau constructive (procedul Bonfield, Scabard, Petit, Koppers, Giprokoks etc). În general, această metodă se bazează pe spălarea gazului, în diverse tipuri de scrubere, la temperaturi de 20-25°C, presiuni de 7-140 at, cu o soluție de carbonat de potasiu sau sodiu (conc. 1-3 %), cînd au loc următoarele reacții :



Soluția care se scurge din scruber este regenerată prin încălzire în vid sau suflare de aer. Gradul de desulfurare realizat este de 60-85 %. Se aplică și la noi în țară, la cocseria de la Reșița, folosind soluții de carbonat de sodiu.

În ultimul timp s-a pus la punct și o altă variantă a acestei metode care folosește săruri de potasiu ale acizilor metil-amino-propionici și dimetil-amino-acetic (procedul Alkozid); această soluție activează atît prin grupele aminice cît și prin alcaliile conținute.

Metoda cu baze organice folosește drept solvent selectiv amestec de etanolamine (procedul Adip), carbonatul propilenei (procedul Fluorsolvent) sau diglicol amina - DGA (procedul Economin). Cel mai răspîndit (în peste 130 de întreprinderi) este procedul Adip care utilizează o soluție apoasă (25-50 %) de mono- și dietanol amină.



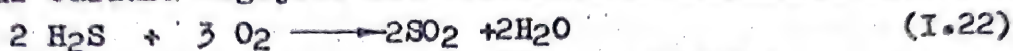
La temperaturi de 25°C echilibrul este complet deplasat spre dreapta, iar la temperaturi de 100-125°C echilibrul este deplasat spre stînga.

Această metodă se aplică cu rezultate bune, în special, la desulfurarea gazelor cu un conținut ridicat de CO<sub>2</sub>, în cazul cărora metodele cu carbonați alcalini sînt neindicate.

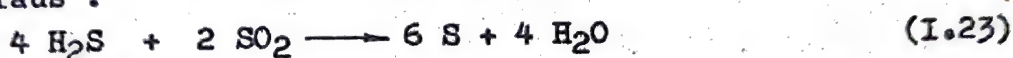
Hidrogenul sulfurat, rezultat prin desorbție, atît în metoda cu carbonați alcalini cît și în cea cu etanol-amine, este

prelucrat în continuare pentru a fi transformat în sulf elementar (în majoritatea cazurilor) sau în acid sulfuric. Obținerea sulfurului se poate realiza prin procedeul Claus, care, în principiu, constă în oxidarea incopleată a hidrogenului sulfurat în prezență de catalizator (bauxită) într-un procedeu în două etape :

1) - Circa 1/3 din cantitatea de hidrogen sulfurat este arsă, iar căldura degajată este folosită la obținerea aburului :



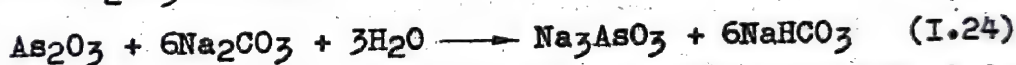
2) - Gazele de reacție răcite la 200-300°C, se amestecă cu restul de 2/3 din cantitatea de  $\text{H}_2\text{S}$  și se introduc în reactorul Claus :



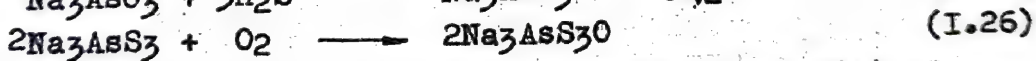
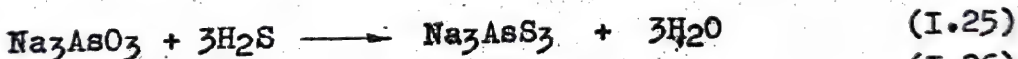
Sulful rezultat are o puritate ridicată (99,9 %), randamentul procesului este bun (90 %), iar economicitatea procesului este îmbunătățită prin producere de abur (2 t abur/1 t sulf).

Metoda cu soluții arseno-sodice (procedeul Thylox) cuprinde următoarele etape :

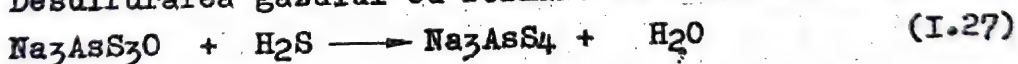
- Prepararea soluției de arsenit de sodiu prin dizolvarea  $\text{As}_2\text{O}_3$  și a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în apă :



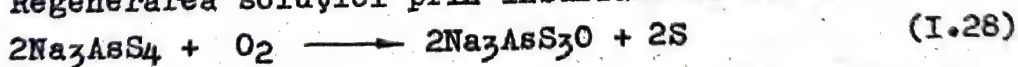
- Maturarea soluției prin formarea oxitioarseniului de sodiu :



- Desulfurarea gazului cu formare de ticioarseni :



- Regenerarea soluției prin insuflare de aer :



Intrucât, în timpul acestor operații, datorită reacțiilor secundare, se formează tiosulfat și rodanuri, care măresc viscozitatea soluției și diminuează gradul de desulfurare a gazului, o parte din soluția regenerată este scoasă periodic din circuit (concentrația maximă admisă pentru tiosulfat este de 250-300 g/l) și trecută la neutralizare cu scopul recuperării arsenului care se precipită ca sulfură. Având în vedere marea toxicitate a compușilor cu arsen, soluția rezultată la filtrare, înainte de a fi trecută la canalizare este purificată prin tratare cu  $\text{FeSO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , care rețin ultimile urme de arsen



sub formă de complecși insolubili (fig. I.20).

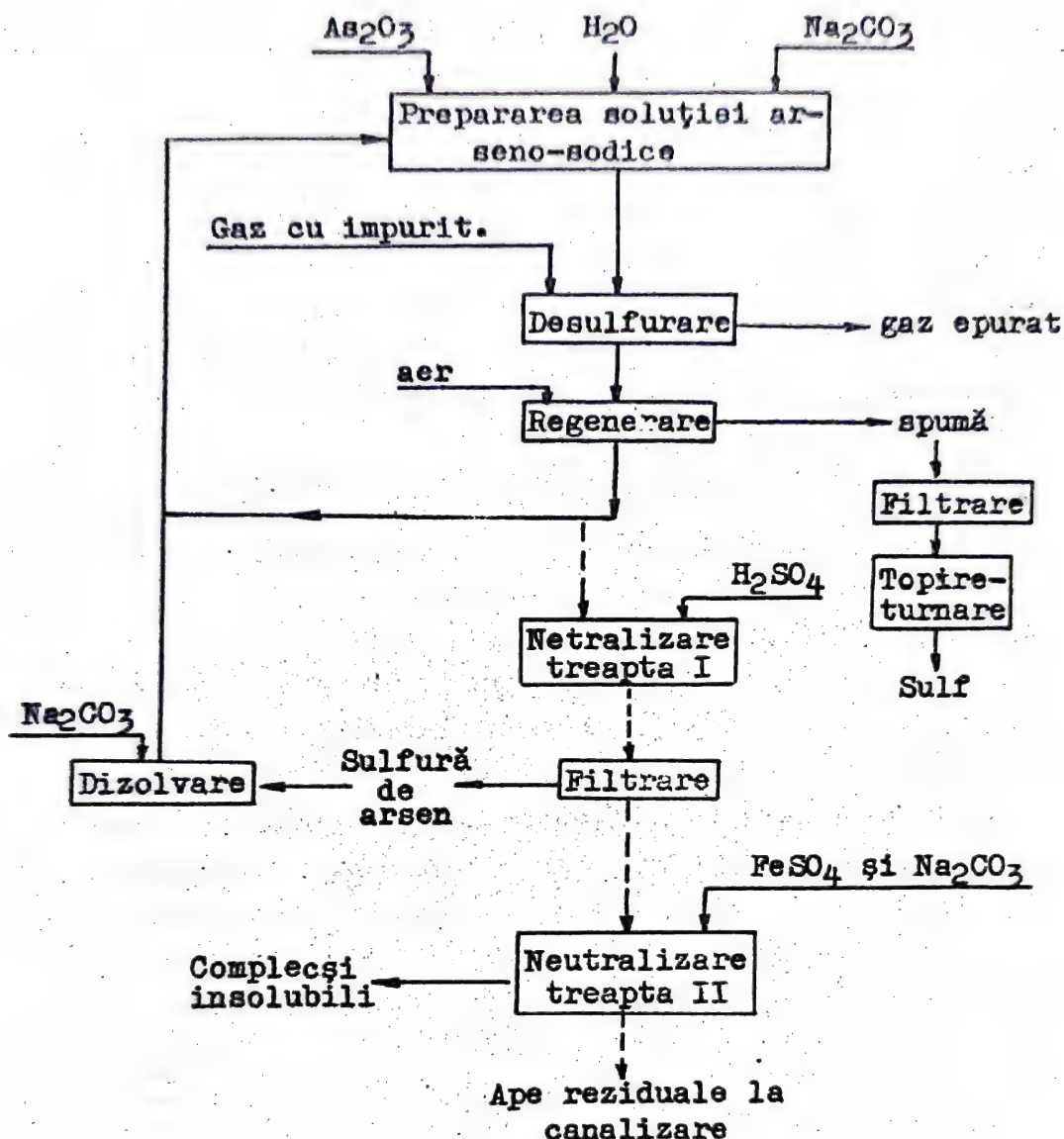


Fig. I.20 Fluxul tehnologic al metodei de epurare arseno-sodică.

Metoda duce la un grad de desulfurare de circa 90 %, iar la noi în țară este aplicată la cocseria de la Hunedoara.

Metoda cu soluție de polisulfură de amoniu reprezintă o metodă specifică pentru decianurarea gazului și se aplică, prin spălarea gazului brut, înainte de a fi trecut la secția de separare a amoniacului :



Soluția de spălare se recirculă la turnul de absorbție,

pînă la obținerea unei concentrații de 80 g  $\text{NH}_4\text{CNS}/\text{l}$ , iar apoi este trecută la filtrare și evaporare în vacuum, în scopul obținerii rodanurii cristalizate, care este utilizată la fabricarea tioureei.

Gradul de decianurare este de 70-100 %.

Metoda cu alcool metilic (procedeul Rectisol) prezintă avantajul că realizează și îndepărtarea compușilor organici ai sulfului ( $\text{CS}_2$ , COS, RSH, tiofen), însă necesită condiții mai dificile de lucru ( $-60^\circ\text{C}$ ), de aceea este utilizată numai în cazul în care este necesară o purificare avansată (la folosirea gazului de cocserie ca materie primă în industria chimică).

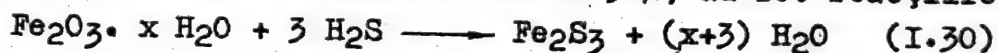
#### Metode de epurare pe cale uscată.

Aceste metode se caracterizează printr-o mare eficiență a desulfurării gazelor, însă prezintă dezavantajul că necesită o aparatură voluminoasă, impun o funcționare discontinuă și limitează posibilitățile de recuperare a sulfului.

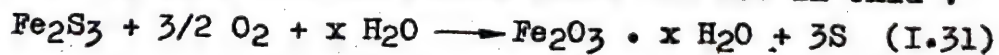
Se utilizează, în general, pentru finisarea desulfurării în cazurile în care gazul de cocserie este utilizat drept combustibil casnic sau ca materie primă în industria chimică.

Dintre metodele de epurare pe cale uscată fac parte :  
procedeul cu oxizi de fier și cel de oxidare pe cărbune activ.

Procedeul cu oxizi de fier se folosește cu succes, pentru purificarea gazelor cu un conținut de sulf de 1-10 g/ $\text{m}^3\text{N}$  și constă în trecerea gazelor printr-o serie de turnuri umplute cu oxid de fier hidratat (limonit), la o temperatură de 28-30°C și la o umiditate a masei de minim 30%; au loc reacțiile:

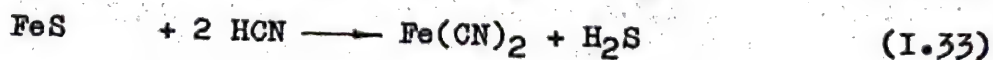
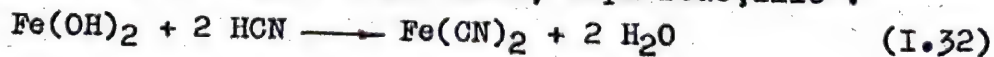


Deoarece cu timpul oxizii de fier se epuizează, încărcătura turnurilor se supune regenerării prin umezire și tratare cu un curent de aer; sulfura ferică trece din nou în oxid :



Sulful rezultat prin regenerare se acumulează în masa epurantă; cînd concentrația sa este de circa 50 %, aceasta se consideră epuizată și este înlocuită. În unele țări, sulful este recuperat prin extracție cu sulfură de carbon.

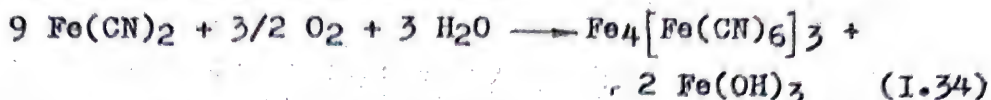
Concomitent cu reținerea hidrogenului sulfurat din gaze se îndepărtează și acidul cianhidric, după reacțiile :





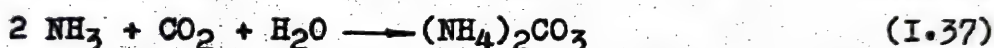
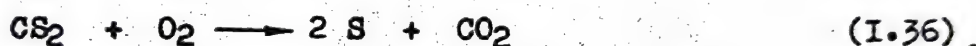
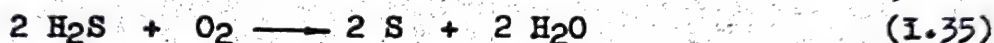
care sînt favorizate de prezența amoniacului.

La regenerare, cianura de fier se oxidează formînd fero-cianura ferică (albastru de Berlin) :



Prin epurarea uscată se reduce total, conținutul de hidrogen sulfurat din gaze și circa 10 % din cantitatea de acid cianhidric. Metoda este larg utilizată, nu numai în întreprinderile coccchimice, ci și la epurarea gazelor naturale sau a celor de rafinărie.

Procedeul cu cărbune activ se bazează pe efectul catalizator al cărbunelui la oxidarea  $\text{H}_2\text{S}$  și a  $\text{S}_2\text{C}$ , în prezența  $\text{NH}_3$  și a  $\text{O}_2$  din gaze. Procesul se realizează la  $40^\circ\text{C}$ , conform reacțiilor :



Sulfur depus în porii cărbunelui activ se extrage prin spălare cu sulfură de amoniu :



La încălzire cu abur, la  $125^\circ\text{C}$ , polisulfura se descompune punînd în libertate sulf.

### I. 2.2. Oxidarea parțială a cărbunilor (gazeificare).

Oxidarea parțială a cărbunilor reprezintă un proces termochimic care are drept scop transformarea combustibilului solid în combustibil gazos. Totodată, acest proces constituie prima treaptă a prelucrării chimice a cărbunelui, întrucît se poate obține gazul de sinteză ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) care este materia primă de bază în fabricarea multor produse: benzină sintetică, amoniac, alcool metilic și alcooli superiori, acid formic și oxalic etc. Deoarece, însă, în prezent în industria chimică, gazul de sinteză se obține în cantitatea cea mai mare prin prelucrarea gazelor naturale (a gazului metan) acest mod de valorificare va fi discutat în capitolul al III-lea, iar în cadrul acestui subcapitol ne vom referi numai la valorificarea sub formă de combustibil.

În oxidarea parțială a cărbunilor, drept agent de gazeificare se folosește aerul, vaporii de apă, oxigenul sau amestecuri

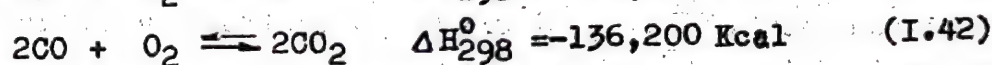
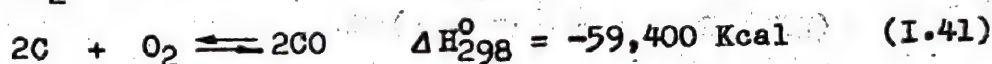
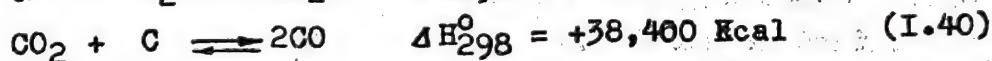
între acestea, iar ca materie primă se pot folosi toate variațiile de cărbuni naturali sau artificiali, condițiile principale fiind ca materia primă să conțină cât mai puține materii volatile și să nu se aglomereze.

Aparatele în care se realizează gazeificarea cărbunelui solid sînt denumite gazogene sau generatoare de gaz.

De natura agentului de gazeificare depinde atît compoziția gazului obținut, cît și denumirea acestuia: gaz de aer, gaz de apă, gaz mixt etc. Se folosește uneori pentru gazul de aer și denumirea de gaz sărac, iar pentru gazul obținut, folosind ca agent de gazeificare un amestec de oxigen și vapori de apă, supergaz.

#### I.2.2.1. Gazeificarea cu aer (gaz de aer).

La gazeificarea cărbunelui în prezența aerului carbonul din combustibil reacționează cu oxigenul din aer conform reacțiilor :



Ca rezultat al procesului se formează întotdeauna un amestec de CO și CO<sub>2</sub> al cărui raport în gaz este determinat de echilibrul reacției (I.40).

Notînd cu  $p$  presiunea totală a amestecului și cu  $x$  numărul de moli de CO<sub>2</sub> transformați, se obține pentru constanta de echilibru următoarea relație :

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{4xp}{1-x^2} \quad (I.43)$$

de unde :

$$x = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{4p}{K_p}}} \quad (I.44)$$

Valoarea procentului de oxid de carbon este :

$$CO \% = \frac{2x}{1+x} \cdot 100 \quad (I.45)$$

iar valoarea procentului de bioxid de carbon va fi :

$$CO_2 \% = 100 - CO\% = 100 - (2x/(1+x)) \cdot 100 \quad (I.46)$$



Folosind pentru determinarea valorilor constantei de echilibru,  $K_p$ , în funcție de temperatură relația simplificată, dată de Boudouard :

$$\ln K_p + \frac{42000}{2T} - 21,4 = 0 \quad (I.47)$$

în tab. I.13 se prezintă compoziția amestecului gazos la echilibru, la presiunea atmosferică, iar în fig. I.21 variația compoziției la echilibru în funcție de temperatură și presiune.

Tab. I.13 Compoziția amestecului gazos la starea de echilibru a reacției  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$

Temperatura, °C	CO, % vol.	CO <sub>2</sub> , % vol
445	0,6	99,4
550	10,7	89,3
650	39,8	60,2
800	93,0	7,0
925	96,0	1,0

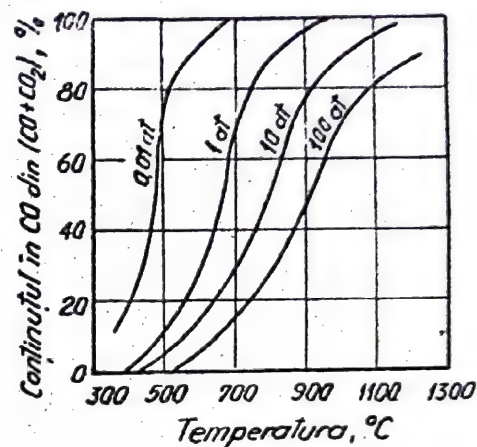


Fig. I.21 Compoziția amestecului de CO + CO<sub>2</sub>, în funcție de presiune.

Din datele prezentate se constată că sub temperatura de 650°C în amestecul de reacție se găsesc cantități apreciabile de CO<sub>2</sub>, iar la temperaturi peste 1.000°C echilibrul reacției este complet deplasat spre dreapta (se formează numai CO). Totodată desfășurarea procesului va fi influențată, în principal, de cinetica reacției.

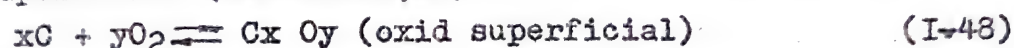
Procesul de gazeificare fiind un proces eterogen, viteza reacțiilor va depinde, pe de o parte de viteza reacțiilor chimice între carbonul din combustibil și agentul de gazeificare și pe de altă parte de viteza de transport a gazelor la suprafața cărbunelui și a produselor de reacție de la suprafața cărbunilor, prin difuzie moleculară sau turbulentă. După cum influența preponderentă va fi a vitezei reacției chimice sau a difuziei asupra vitezei totale de gazeificare, aceasta se va efectua fie în regim cinetic fie prin difuzie. Procesul decurge în funcție de temperatură astfel: pînă la temperatura de 900°C

reacțiile de gazeificare decurg după legile cineticii chimice - viteza de reacție crește mult odată cu creșterea temperaturii; la temperaturi peste 1.000°C gazeificarea este limitată de viteza de difuzie.

După cum indică I.P. Maukplenov și colaboratori, reacția dintre oxigen și carbonul din combustibil poate fi considerată ca având loc în mai multe etape :

- oxigenul este mai întâi adsorbit pe suprafața particulei de combustibil;

- oxigenul adsorbit reacționează cu carbonul și dă un compus superficial (chemosorbție) :



- sub influența căldurii, oxidul superficial se descompune și dă oxid și bioxid de carbon :



- oxizii formați sînt desorbiți de pe suprafața cărbunelui;

- produsele de reacție difuzează în faza gazoasă.

În decursul gazeificării se formează o oarecare diferență de concentrație între oxigenul care se găsește în amestecul gazos și cel care se găsește la suprafața particulei de cărbune; grație acestei diferențe, noi cantități de oxigen vor putea difuza spre suprafața solidă.

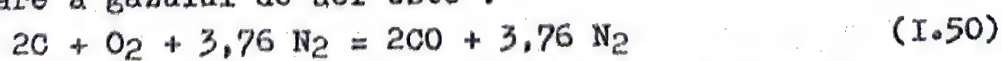
Dintre factorii tehnologici care influențează asupra vitezei de gazeificare, cei mai importanți sînt :

- Reactivitatea cărbunelui, care depinde de natura acestuia, de conținutul de umiditate și cenușă și de comportamentul său fizic în decursul tratamentului termic.

- Suprafața de contact dintre cele două faze, care este determinată de gradul de mărunțire a cărbunelui.

- Timpul de contact - echilibrul se stabilește cu atît mai repede cu cît temperatura este mai înaltă.

Avînd în vedere faptul că agentul de gazeificare este aerul, care conține 21 %  $O_2$  și 79 %  $N_2$  (în volume), respectiv la 1 mol de oxigen corespund 3,76 moli de azot, ecuația totală de formare a gazului de aer este :



Deci teoretic, compoziția gazului de aer corespunde la :

$$CO \% = \frac{2}{2+3,76} \cdot 100 = 34,7$$



$$N \% = \frac{2}{2+3,76} \cdot 100 = 65,3$$

iar randamentul specific,  $V_t$ , al gazului este :

$$V_t = \frac{22,4(2+3,76)}{2 \cdot 12} = 5,38 \text{ m}^3\text{N/Kg C}$$

Stiind că 1 Kg carbon cînd arde cedează o cantitate de căldură egală cu :

$$Q_c = \frac{97800}{12} = 8150 \text{ Kcal/Kg}$$

iar puterea calorică a gazului, calculată pe baza reacției I.41 este :

$$Q_g = \frac{136 \cdot 200}{5,76 \cdot 22,4} = 1055 \text{ Kcal/m}^3\text{N}$$

se poate deduce randamentul termic,  $\eta_g$ , al gazeificării :

$$\eta_g = \frac{Q_g \cdot V_t}{Q_c} \cdot 100 = \frac{1055 \cdot 5,38}{8150} \cdot 100 = 69,6 \%$$

Prin urmare, la gazeificarea combustibilului cu un curent de aer, circa numai 2/3 din căldura latentă a combustibilului poate trece în gaz sub formă de căldură chimică combinată. Totodată, se produc mari pierderi de căldură sensibilă, întrucît gazul iese din generator cu temperatura de 800-900°C.

În practică, compoziția gazului de aer variază sensibil de aceea a gazului teoretic:

CO . . . . .	24-34 %	} componenți principali
N <sub>2</sub> . . . . .	54-70 %	
CO <sub>2</sub> . . . . .	1-17 %	
H <sub>2</sub> . . . . .	1-7 %	
CH <sub>4</sub> . . . . .	1-3 %	

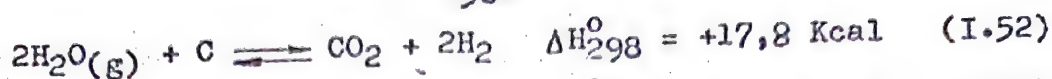
depinzînd în mare măsură de calitatea cărbunelui și de condițiile tehnologice ale gazeificării.

Avînd o putere calorică mică (800-1.000 Kcal/m<sup>3</sup>N) și un randament termic al gazeificării redus, în prezent obținerea gazului de aer și domeniile sale de utilizare sînt limitate.

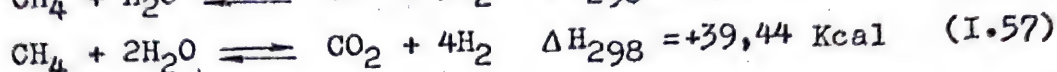
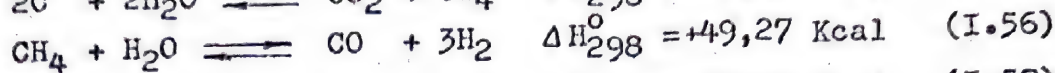
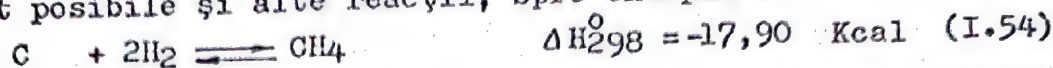
#### I.2.2.2. Gazeificarea cu vapori de apă (gaz de apă).

Dacă printr-un strat de cărbune incandescent se introduce vapori de apă, aceștia se vor descompune conform reacțiilor:





Mai sînt posibile și alte reacții, spre exemplu :



Pe baza calculelor termodinamice efectuate s-a stabilit că la temperaturi pînă la  $700^\circ\text{C}$ , valoarea constantei de echilibru pentru reacția (I.51) :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

este mai mică decît valoarea constantei de echilibru a reacției (I.52) :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

și invers la temperaturi mai ridicate: deci la temperaturi sub  $700^\circ\text{C}$  este favorizată termodinamic formarea  $\text{CO}_2$ , iar peste  $700^\circ\text{C}$  a  $\text{CO}$ .

După Reinders, în funcție de temperatură, se obțin valorile prezentate în fig. I.22.

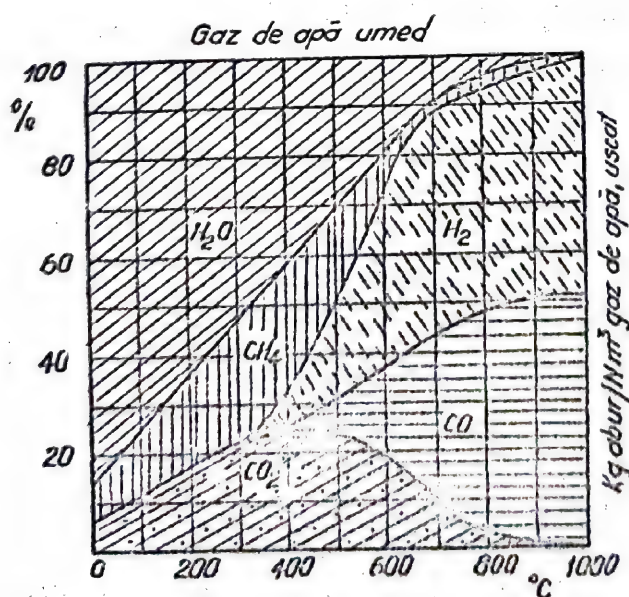


Fig. I.22 Compoziția de echilibru a gazului de apă (după Reinders).

La temperaturi joase se formează de preferință  $\text{CO}_2$  și  $\text{CH}_4$ , la temperaturi mijlocii  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2$ , iar la temperaturi înalte  $\text{CO}$  și  $\text{H}_2$ .

Reacțiile principale de formare

ale gazului de apă fiind endotermice, căldura necesară desfășu-



rării procesului se realizează prin arderea unei părți din cărbune, deci procedeul de obținere a gazului de apă este un procedeu periodic, care constă în insuflarea alternativă în gazogen a aerului și a vaporilor de apă. În perioada de insuflare a aerului au loc reacțiile de ardere (reacții exotermice), iar căldura degajată se acumulează în masa de cărbune, deci temperatura se ridică. În perioada de insuflare a vaporilor de apă, pe măsură ce are loc formarea gazului de apă, temperatura masei de cărbune scade și deci viteza procesului se diminuează, încetînd cînd temperatura scade sub o anumită limită (800°C).

Durata fiecărei faze de insuflare a aerului și a vaporilor de apă este de 40-60 s, în timp ce durată totală a ciclului de lucru a gazogenului este de 3-4 minute, întrucît între cele două etape principale este necesară o ventilație a gazogenului cu scopul de a nu impurifica gazul de apă cu gaze rezultate din arderea cărbunelui.

Considerînd că, pentru ca reacția (I.51) să poată avea loc se folosește căldura cedată de la reacția (I.39), rezultă că, în aceste condiții, căldura degajată la arderea unui mol de carbon poate descompune :

$$97,8 / 28,1 = 3,44 \text{ mol vapor de apă}$$

Compoziția teoretică a gazului de apă va fi :

$$50 \% \text{ CO și } 50 \% \text{ H}_2 \text{ sau } 3,44 \text{ mol CO și } 3,44 \text{ mol H}_2$$

iar compoziția gazelor rezultate la arderea cărbunelui :

$$21 \% \text{ CO}_2 \text{ și } 79 \% \text{ N}_2 \text{ sau } 1 \text{ mol CO}_2 \text{ și } 3,76 \text{ mol N}_2$$

Consumul total de carbon este de 4,44 moli, respectiv 53,28 g.

Deci, din 1 Kg de carbon consumat se pot obține :

$$V_1 = \frac{4,76 \cdot 22,4}{53,28} = 1,99 \text{ m}^3 \text{N gaze arse}$$

$$\text{și } V_2 = \frac{6,88 \cdot 22,4}{53,28} = 2,88 \text{ m}^3 \text{N gaz de apă}$$

Puterea calorică a gazului de apă fiind de :

$$Q_g = 0,5 \cdot 3048 + 0,5 \cdot 2580 = 2813 \text{ Kcal/m}^3 \text{N}$$

rezultă că randamentul termic al gazeificării va fi :

$$\eta_g = \frac{Q_g \cdot V_2}{Q_c} \cdot 100 = \frac{2813 \cdot 2,88}{8150} \cdot 100 \approx 100 \%$$

deci în gaz se găsește, teoretic, întregul potențial caloric al cărbunelui. În realitate, însă, există pierderi de căldură a-

tît în căldură sensibilă, cît și prin combustie incompletă. Consumul practic de carbon în perioada de insulfare a aerului este mult mai mare, circa 45 %, iar pierderile de carbon în zgură și prin antrenare în gaz sînt de circa 5 %, ceea ce înseamnă că numai jumătate din carbonul conținut în cărbune se transformă în gaz de apă.

În condiții practice de lucru ( $p = 1 \text{ at}$ ,  $t = 900-1000^\circ\text{C}$ ) se obțin în medie,  $1300 \text{ m}^3$  gaz de apă/tona de cărbune, cu următoarea compoziție :

CO . . . . .	40-45 %	} componenti principali
H <sub>2</sub> . . . . .	44-53 %	
<hr/>		
CH <sub>4</sub> . . . . .	0- 4 %	
CO <sub>2</sub> . . . . .	1,5-6 %	
N <sub>2</sub> . . . . .	1 - 8%	

Gazul de apă avînd o putere calorică mare (în medie  $2700 \text{ Kcal/m}^3\text{N}$ ) în comparație cu gazul de aer, domeniul său de utilizare sub formă de combustibil este destul de variat; totodată, poate fi utilizat ca materie primă pentru obținerea hidrogenului și pentru reacții de sinteză pe bază de CO și H<sub>2</sub> (gaz de sinteză).

Obținerea gazului de apă prezintă însă următoarele dezavantaje :

- procesul fiind periodic, necesită o aparatură și manipulare complicată;
- drept materie primă trebuie să se folosească cărbuni cu un procent foarte mic de materii volatile (semicocs, cocs, huiile antracitoase și antracit);
- numai circa 50 % din carbonul conținut în cărbune trece în gazul de apă, restul se pierde odată cu gazele de ardere și cu zgura.

#### 1.2.2.3. Gazeificarea cu aer și vaporii de apă (gaz mixt).

Pentru a înlătura în parte, dezavantajele gazului de aer și a celui de apă, în practică se folosește obținerea gazului mixt. În acest caz, agentul de gazeificare este format dintr-un amestec de aer și vaporii de apă, introducerea vaporilor realizîndu-se în așa fel încît temperatura în gazogen să nu scadă sub  $900^\circ\text{C}$ . Teoretic, aceasta nu are loc cînd amestecul insuflat conține 74,2 % aer și 25,8 % vaporii de apă.

Pe baza unor calcule analoage cu cele arătate mai înainte, s-a determinat compoziția teoretică a gazului mixt : CO -



41,2 %,  $H_2$  - 21,1 % și  $N_2$  - 37,7 %; randamentul specific în gaz este de  $4,6 \text{ m}^3\text{N}/\text{Kg}$  cărbune, puterea calorică circa  $1300 \text{ Kcal}/\text{m}^3\text{N}$ , iar randamentul termic al gazeificării 73,6 %.

În practică, depinzând de natura materiei prime, compoziția gazului mixt este următoarea :

$CO$ . . . . .	25-30 %
$H_2$ . . . . .	13-19 %
$N_2$ . . . . .	48-53 %

$CO_2$ . . . . .	5 -7 %
$CH_4$ . . . . .	0,3-2 %

și cu o putere calorică de  $1200 - 1560 \text{ Kcal}/\text{m}^3\text{N}$ .

La fabricarea gazului mixt se poate întrebuința orice fel de combustibil, chiar cărbuni inferiori care nu pot fi utilizați la fabricarea celorlalte tipuri de gaze de generator; conducerea procesului tehnologic nu prezintă dificultăți deosebite și datorită acestor avantaje fabricarea gazului mixt este cea mai răspândită. Este folosit drept combustibil la încălzirea cuptoarelor metalurgice, în industria ceramicii și în alte domenii.

#### I.2.2.4. Gazeificarea cu oxigen și vapori de apă, la presiune normală.

Prin metodele descrise pînă în prezent se obțin gaze cu o putere calorică mică ( $1000-2700 \text{ Kcal}/\text{m}^3\text{N}$ ) și cu o productivitate relativ scăzută ( $7000-8500 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

Pentru a mări productivitatea și a obține gaze cu o putere calorică mai mare, în ultimul timp, a început să se înlocuiască din agentul de gazeificare aerul cu oxigen. Teoretic, gazul obținut prin tratarea cărbunilor cu un amestec de oxigen și vapori de apă, conform reacțiilor (I.41) și (I.51), va avea următoarea compoziție : 66 %  $CO$  și 34 %  $H_2$  . Aceste gaze au o putere calorică de  $2900 \text{ Kcal}/\text{m}^3\text{N}$ , deci asemănătoare cu aceea a gazului de apă, dar prezintă avantajul că procedeul de fabricație este continuu și randamentul termic este mult mai mare.

#### I.2.2.5. Gazeificarea cu oxigen și vapori de apă, sub presiune.

La gazeificarea cărbunilor în prezență de oxigen și vapori de apă, prin folosirea presiunii înalte (10-30 at) conținutul în  $CH_4$  și  $CO_2$  al gazului se mărește întrucît sînt favorizate următoarele reacții :





Trebuie să specificăm faptul că, în procesul de gazeificare a cărbunilor sub presiune se obțin și cantități apreciabile de gudron (proporții asemănătoare cu cele de la cocsificare) și ulei ușor (în cantitate chiar mai mare) datorită probabil unei cracări a gudronului sub influența hidrogenului și a presiunii.

Dacă se folosesc în acest scop huilele, după îndepărtarea gudronului, a uleiului ușor,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  se obține un gaz cu următoarea compoziție :

$\text{H}_2$ . . . . .	60%	Hidrocarburi . . . . .	5 %
$\text{CO}$ . . . . .	21 %	superioare	
$\text{CH}_4$ . . . . .	10 %	$\text{CO}_2$ . . . . .	2 %
		$\text{N}_2$ . . . . .	2 %

În afară de faptul că acest gaz are o putere calorică ridicată,  $4000 \text{ Kcal/m}^3\text{N}$ , prezintă avantajul că sub influența presiunii proprii gazul poate fi transportat la distanță de 200 - 300 Km.

#### 1.2.2.6. Gazogene și instalații de gazeificare.

În prezent, în practica industrială se utilizează două tipuri de gazogene :

- cu strat de combustibil;
- cu pat fluidizat.

##### 1.2.2.6.1. Gazogen cu strat de combustibil.

Este format dintr-un corp cilindric, confecționat din oțel și prevăzut în interior cu căptușeală din material refractar (fig. 1.23). În bolta cuptorului se află montat sistemul de alimentare format dintr-un dispozitiv de încărcare (1) și un distribuitor conic (2) care repartizează cărbunele în strat uniform. Stratul de cărbune din gazogen are grosimi variabile, în funcție de calitatea acestora : 0,5-1 m pentru cărbuni uscați și cu un conținut redus de materii volatile (cocs, semicocs, antracit) și poate ajunge 4-6 m pentru turbă.

Agentul de gazeificare, introdus prin tubul central (3) care este montat sub grătarul (4), circulă în contra-curent cu cărbunele. Din cauza diferențelor de temperatură create în interiorul gazogenului, stratul de cărbune este supus în timpul procesului de gazeificare la o succesiune de transformări, care corespund la patru zone diferite :

În zona superioară, I, se evaporă apa, producându-se uscarea combustibilului solid; în zona a II-a se produce pirogenarea cărbunelui și degajarea materiilor volatile; cocsul re-



zultat coboară în zona a III-a, unde se produce gazeificarea parțială, avînd loc reacția de reducere a bioxidului de carbon

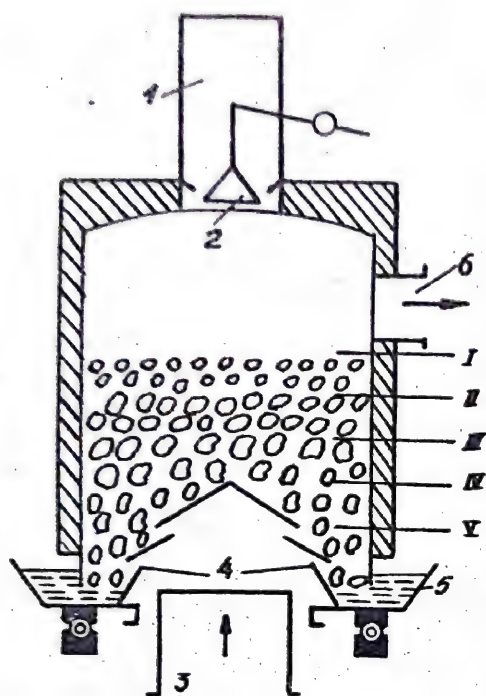


Fig. 1.23 Schema de funcționare a gazogenului cu strat de combustibil.  
1-dispozitiv de încărcare; 2-distribuitoare conic; 3-conductă pentru admisia agentului de gazeificare; 4-grătar; 5-închidere hidrolică; 6-conductă pentru evacuarea gazelor.

din gaze sau reacțiile de formare a gazului de apă; zona a IV-a este zona celor mai înalte temperaturi, aici avînd loc arderea cărbunelui. Zona a V-a este zona

cenușii sau a zgurii, care se elimină din generator prin închiderea hidrolică (5). Gazul de generator format este evacuat în mod continuu prin conductă (6).

Pentru o funcționare normală a gazogenului, este necesar să se folosească cărbune în bucăți sau brichete, de 25-100 mm și cu o granulație pe cît posibilă uniformă și rezistență mecanică bună. Cărbunii cu o rezistență mecanică redusă se sfarmă ușor și creează în interiorul aparatului o rezistență hidrolică ridicată și o antrenare neuniformă a cărbunelui supraîncălzit.

De asemenea, temperatura de gazeificare nu trebuie să depășească temperatura de fuziune a cenușii, întrucît formarea de cenușă topită (zgurificare) formează în gazogen o masă compactă care împiedică circulația gazelor și îngreuează evacuarea cenușii.

În cazul cînd este necesară gazeificarea la temperaturi superioare temperaturii de fuziune a cenușii se vor utiliza gazeogene de construcție specială prevăzute cu dispozitive pentru eliminarea cenușii topite.

#### 1.2.2.6.2. Gazogen cu pat fluidizat de combustibil.

La gazeificarea în pat fluidizat se folosește un combustibil în particule fine, pînă la 5 mm, cu o umiditate de maxim 10-15 %.

Aceste particule se găsesc într-o mișcare continuă datorită curentului de gaz care circulă prin masa de combustibil realizîndu-se astfel o mare suprafață de contact, datorită cărui fapt procesul de gazeificare se produce simultan în tot stratul, iar temperatura este practic aceeași pe toată înălțimea gazogenului (900-1000°C). Aceste gazogene (fig. I.24) au o

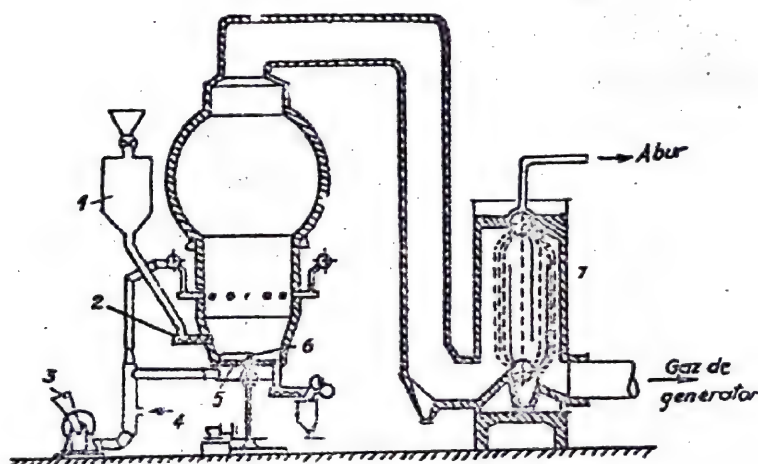


Fig. I.24 Gazogen cu pat fluidizat de cărbune.

- 1-buncăr;
- 2-transportor;
- 3-ventilator ;
- 4-racord pentru vapori de apă;
- 5-grătar;
- 6-dispozitiv rotativ pentru îndepărtarea cenușii;
- 7-cazan de abur.

productivitate mult mai mare decît cele cu strat filtrant de cărbune.

Cărbunele se introduce în gazogen pe la partea inferioară, cu ajutorul transportorului (2). Agentul de gazeificare este insuflat atît deasupra cît și sub stratul de cărbune cu ventilatorul (3). Cenușa este evacuată într-un spațiu (cenușar) cu ajutorul unui dispozitiv de rotire (6). Gazul de generator se evacuează printr-o conductă pe la partea superioară a generatorului și este răcit parțial prin producere de abur în cazanul (7).

În general, o instalație de gazeificare pe lîngă gazogene mai cuprinde :

- instalații de pregătire a cărbunelui (concasoare, sortatoare etc);



- recuperatoare de căldură și răcitoare ;
- instalații pentru purificarea gazelor;
- gazometre pentru depozitarea gazelor.

În fig. 1.25 este prezentată schema principală a unei instalații de gazeificarea cărbunelui cu oxigen și vapori de apă sub presiune.

Generatorul de gaz sub presiune este prevăzut cu pereți dubli, cu răcire prin evaporarea apei la suprafața peretelui interior a generatorului, căptușit cu material refractar. Alimentarea cu cărbune prin partea superioară și descărcarea cenușii pe la partea inferioară se realizează prin ecluze rezistente la presiune, fără a împiedeca funcționarea continuă a generatorului. Agentul de gazeificare pătrunde prin axul gol al grătarului rotativ, la circa  $450^{\circ}\text{C}$ . Gazul de generator format, părăsește instalația la circa  $300-350^{\circ}\text{C}$  parcurge sistemul de răcire și de purificare (acesta lucrând la presiuni ridicate -presiunea de regim a generatorului - este de dimensiuni mici și deci ocupă un spațiu redus) iar apoi este trecut la depozitare sau direct în conducta de transport pentru beneficiar.

### 1.2.3. Hidrogenarea cărbunilor.

Hidrogenarea cărbunilor are drept scop transformarea lor în combustibili lichizi ("țiței sintetic"), hidrocarburi aromatice (BTX) și hidrocarburi gazoase ( $\text{CH}_4$ ).

#### 1.2.3.1. Obținerea combustibililor lichizi.

Consumul crescând de combustibili lichizi și imposibilitatea de a se satisface cerințele acestui consum numai prin prelucrarea țițeiului natural, a dus la cercetarea unor metode de sintetizare a amestecurilor de hidrocarburi lichide, asemănătoare cu cele din țiței.

Transformarea cărbunilor naturali în amestecuri de hidrocarburi lichide- "țiței sintetic" - cunoscută în tehnică și sub denumirea de "lichefiere chimică a cărbunilor" presupune următoarele operații :

- Mărirea conținutului de hidrogen, de la circa 5 % (cât conține în medie cărbunele) la circa 15 % (țițeiul are un conținut în hidrogen de 11-14 %).

- Reducerea greutateii moleculare medii, de la circa 1.000- cărbunele conține în proporție mare hidrocarburi policiclice, carbene, rășini, asfalturi-până la circa 180-250.

- Înlăturarea substanțelor anorganice, respectiv îndepărtarea cenușii din cărbune.

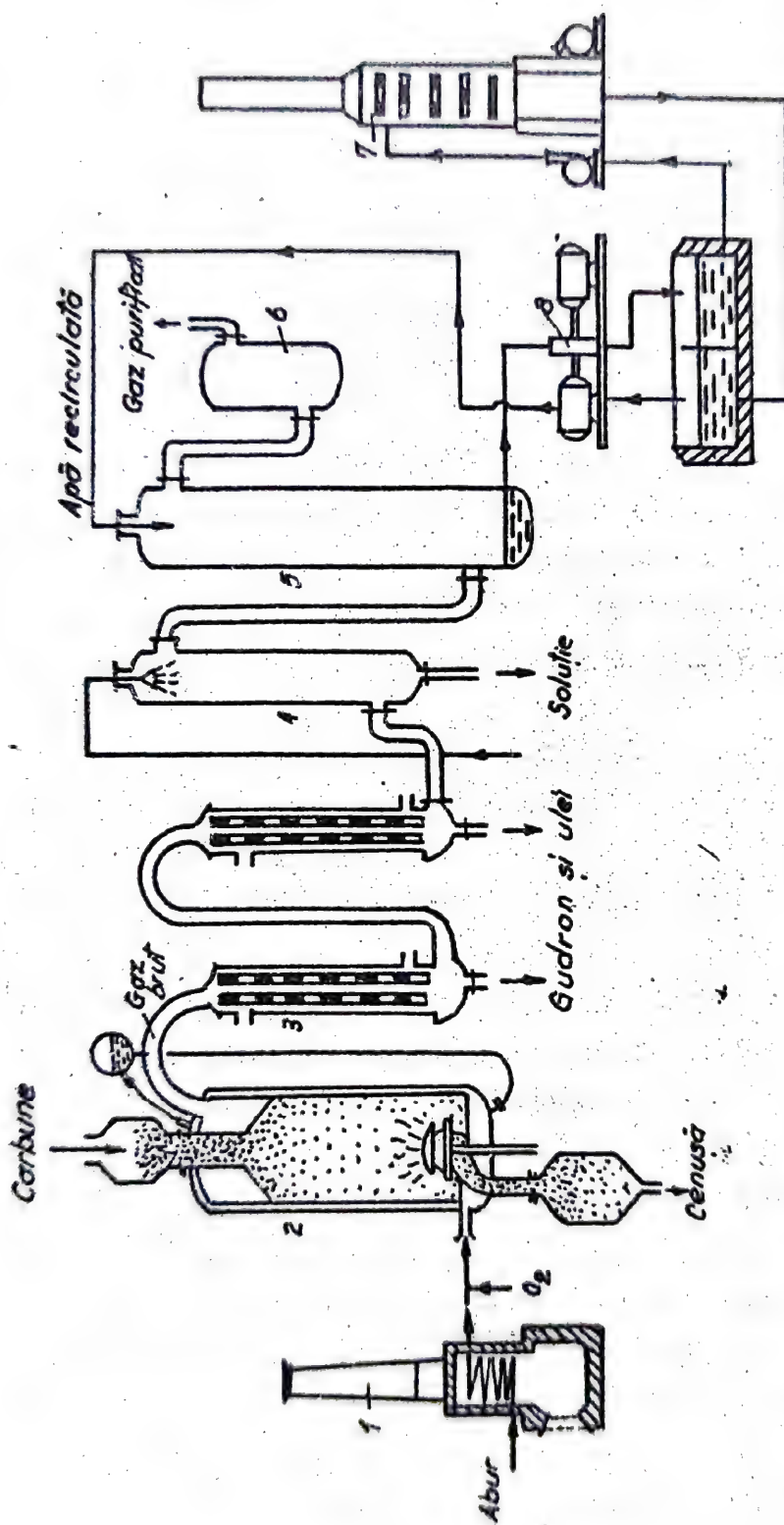


Fig. I.25 Schema principială a unei instalații de gazeificarea cărbunelui cu oxigen și vaporii de apă.

1-supraîncălzitor de abur; 2-gazogen la presiune înaltă;  
3-răcitoare; 4-turn de spălare cu apă; 5-turn de apălare cu apă; 6-purificator de gaze; 7-turn de aerare; 8-pompă.



Pentru a ajunge la aceste rezultate s-au propus două tipuri de metode :

- A) Hidrogenarea directă a cărbunilor (procedeu inițiat de Bergius).
- B) Hidrogenarea indirectă, respectiv transformarea cărbunilor într-o primă fază în gaz de sinteză (amestec de CO și  $H_2$ ) și prelucrarea acestuia în continuare, în faza a II-a, în amestec de hidrocarburi lichide (procedeu Fischer-Tropsch).

Intrucât procedeul Fischer-Tropsch este discutat în capitolul III, pag.220, în continuare ne vom referi numai la prima metodă.

Hidrogenarea directă constă în hidrocracarea compuşilor macromoleculari prezenți în cărbune. După cum s-a arătat în fig. 1.3, în aceste macromolecule, un număr mare de atomi de carbon sînt legați între ei; o parte din valențele lor sînt satisfăcute și de hidrogen sau oxigen, fapt care ajută începutului. hidrogenării, constituind centrii activi, care inițiază acest proces. Deci, procesul de hidrogenare se conduce în condiții mai moderate și cu un randament mai mare în produse lichide cu cît materia primă are un procent mai ridicat de hidrogen (minim 6 %). Intrucât fracțiunile grele, rezultate la distilarea gudronului de cărbune sau la prelucrarea păcurii, au un procent ridicat de hidrogen (7,5-11,5 %) în procesul de hidrogenare directă se poate utiliza ca materie primă fie cărbunele fin pulverizat (0,01-0,1 mm) în amestec cu fracțiuni grele - pot fi utilizate chiar fracțiunile grele rezultate din procesul de hidrogenare - fie gudroane rezultate la hidrogenarea cărbunilor.

În general, hidrogenarea cărbunilor și a gudroanelor se realizează în două trepte, în prima treaptă se formează un ulei mediu și foarte puțină benzină; iar în treapta a II-a, uleiul mediu este supus în continuare hidrogenării, cu formarea unor cantități importante de benzină.

Factorii principali, care influențează desfășurarea procesului de hidrogenare sînt: temperatura, presiunea și activitatea catalizatorului.

Temperatura la care se conduce hidrogenarea este de 380-400°C; creșterea temperaturii mărește viteza reacțiilor de scindare cu formarea produselor lichide ușoare și a hidrocarburilor gazoase (în special  $CH_4$ ).

Presiunea de regim depinde foarte mult de calitatea materiei prime; pentru procente ridicate de hidrogen sînt necesare presiuni de 150-300 at, iar pentru un conținut redus (sub 6 %), pînă la 1.000 at.

Viteza procesului este mult mărită în prezența catalizatorilor pe bază de oxizi de fier, wolfram sau molibden, pe suport de alumina.

Catalizatorii de fier, cu toate că prezintă o activitate mai mică, prin faptul că sînt rezistenți față de sulful conținut în cărbune, se folosesc în special, în prima treaptă de hidrogenare sub formă de protoxid de fier, în amestec cu sulfat de fier și sulfură de sodiu.

Catalizatorii pe bază de sulfură de wolfram și de molibden, pe suport de  $Al_2O_3$ , activați cu  $ZnO$  și  $MgO$  sînt folosiți în treapta a doua de hidrogenare.

Intrucît, prima treaptă de hidrogenare se desfășoară în faza lichidă catalizatorul se introduce sub formă de praf, în proporție de 2-4 %, iar în treapta a doua, care are loc în faza gazoasă, catalizatorul se folosește sub formă de granule, în strat fix sau pat fluidizat.

În fig. I.26 este prezentată schema principială a unei instalații de hidrogenare directă a cărbunilor cu scopul obținerii de benzină.

Cărbunele fin măcinat, avînd o umiditate de maxim 3 %, este trecut în malaxorul (1) în care se amestecă cu cantitatea necesară de gudron și catalizator, obținîndu-se o pastă semifluidă. De aici cu ajutorul unei pompe (4) este introdus împreună cu hidrogenul necesar hidrogenării, în schimbătorul de căldură (5) unde se încălzește pînă la temperatura de  $300^{\circ}C$ , pe seama căldurii cedate de către produsele care au suferit deja procesul de hidrogenare, care circulă în contra curent. Amestecul de reacție este trecut într-un preîncălzitor tubular (6), încălzit cu gaze fierbinți, unde temperatura se ridică pînă la circa  $420^{\circ}C$ .

Amestecul astfel încălzit este trecut apoi în două coloane de sinteză (7), care au o capacitate de circa  $40 m^3$  și o înălțime de circa 18 m. (Reacția de hidrogenare fiind exotermă

coloanele trebuie să aibă o construcție specială care să le permită menținerea temperaturii de regim și totodată să reziste la difuziunea hidrogenului la presiuni înalte). Produsele de reacție sînt trecute în continuare într-un separator (9), în



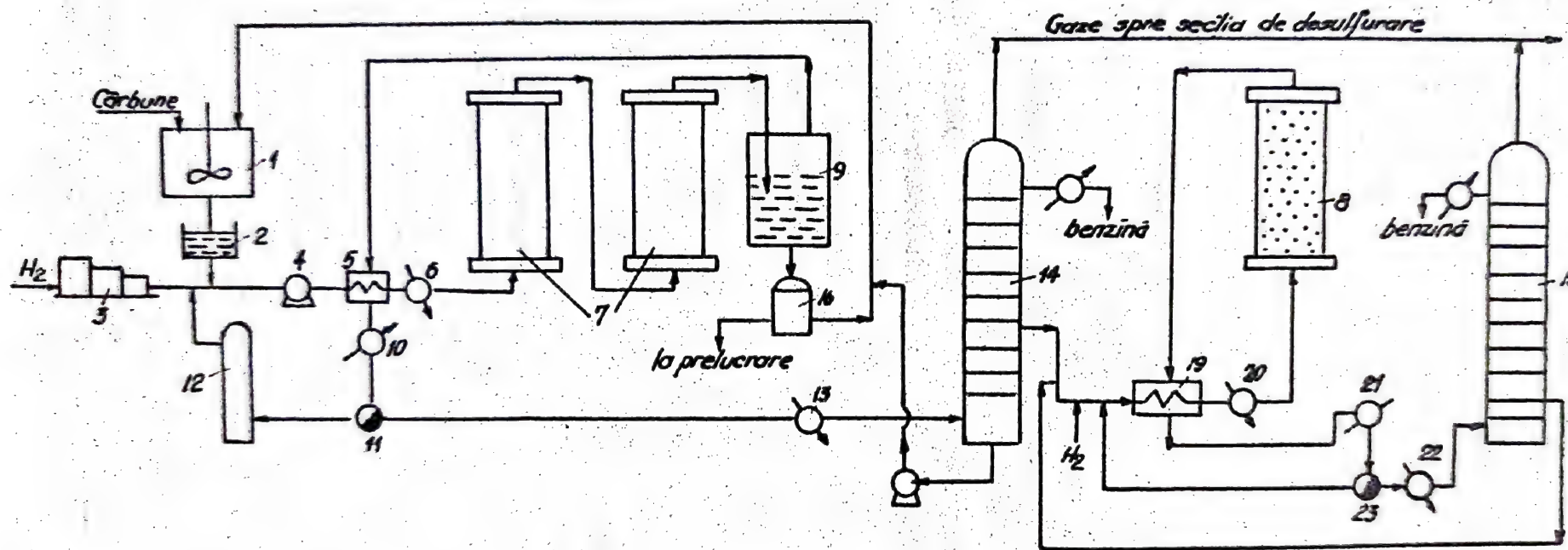


Fig. I.26 Schema principală a unei instalații de hidrogenare directă a cărbunilor.

care se separă părțile lichide grele, în amestec cu cărbune ne-transformat și cenușă care sînt trecute la separare într-o centrifugă (16) și apoi fracțiunile lichide grele sînt reîntoarse în malaxor (1). Restul de produse, sub formă de vapori, care ies pe la partea superioară a separatorului (9), sînt trecute mai întîi prin schimbătorul de căldură (5) unde cedează o parte din căldura lor amestecului de materii prime și apoi trecînd prin răcitorul (10), intră în separatorul de condens (11). Aici din produsele condensate se separă hidrogenul în exces, care după ce se purifică de vaporii antrenati în coloana (12) este reîntors în proces.

Produsul lichid separat (11) este trecut la preîncălzire (13) și la coloana de rectificare (14) unde se culeg cele trei fracțiuni ce distilă pînă la  $325^{\circ}\text{C}$  :

- fracțiunea ușoară (benzina), care distilă pînă la  $172^{\circ}\text{C}$  și după răcire este trecută la depozit;
- fracțiunea de ulei mijlociu,  $170-325^{\circ}\text{C}$ , care este trimisă la cea de a doua treaptă de hidrogenare;
- reziduu asfaltos, care este reîntors în malaxorul (1).

Pentru a realiza cea de a doua treaptă de hidrogenare, uleiul mediu obținut în treapta I-a, este mai întîi încălzit în schimbătorul de căldură (19) și preîncălzitorul tubular (20) pînă la completa vaporizare și apoi este trecut la reactorul (8). Produsele de reacție rezultate sînt trecute prin schimbătorul de căldură (19), răcitorul (21), separatorul (23) și după preîncălzire (22) sînt fracționate (15) urmînd același circuit de prelucrare ca și în treapta întîia.

Prin acest procedeu se pot obține cantități importante de benzină; de exemplu din 1 tonă cărbuni brunî rezultă circa 0,6 t benzină.

Se mai poate obține : parafină, asfalt, motorină pentru motoare Diesel, uleiuri de uns de calitate superioară etc.

#### I.2.3.2. Obținerea hidrocarburilor aromatice (BTX).

Bilanțul de materiale efectuat pe instalații pilot arată că din 100 Kg cărbune se obțin 33 Kg concentrat aromatic (BTX).

Pentru separarea hidrocarburilor aromatice s-a stabilit fluxul tehnologic din fig. I.27.

Producerea țiteiului sintetic, la scară industrială în vederea prelucrării în rafinării, în prezent, nu este avantajoasă din punct de vedere economic, prețurile fiind încă în



favorarea petrochimiei.

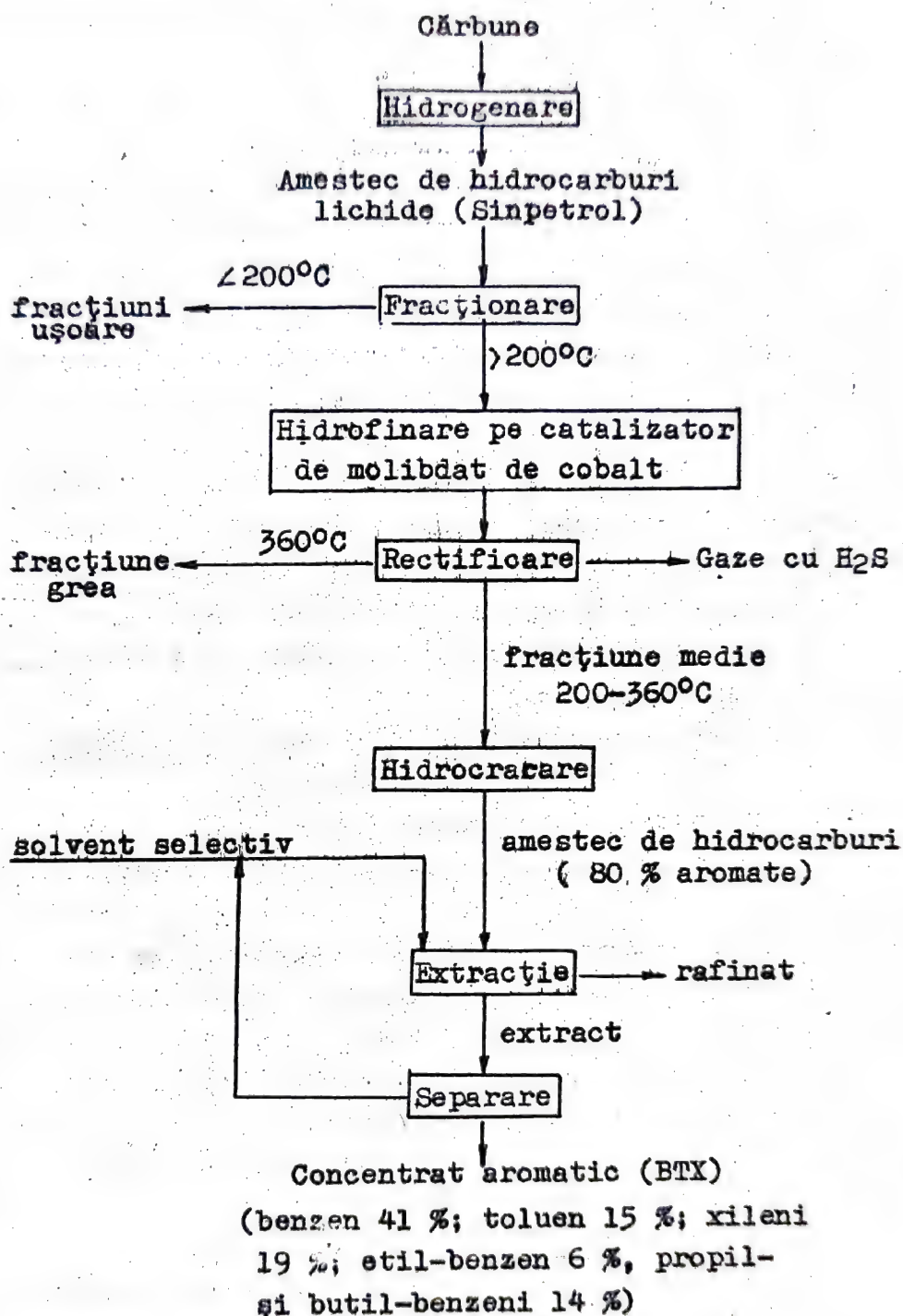


Fig. I.27 Fluxul de obținere a BTX.

Multe țări neproducătoare de țiței (Japonia, Australia etc) investesc sume mari pentru cercetarea procedeelor de fabricare a unor produse petrochimice din cărbune. Există o ne-

cesitate obiectivă ca în viitor să se treacă la producția industrială de țiței sintetic, care să asigure baza de materii prime pentru industria petrochimică, precum și aceea a obținerii combustibilului lichid nepoluant.

#### 1.2.3.3. Metode moderne de gazeificarea cărbunilor

##### - metanizarea -

Pentru a transforma combustibilul solid în combustibil gazos cu putere calorică mare, în prezent, pe plan mondial se fac studii intense pentru metanizarea cărbunilor. Experții apreciază că în viitorul apropiat singurul combustibil industrial și în special, casnic, care nu va crea probleme cu poluarea aerului va fi gazul natural substituit, realizat prin hidrogazeificarea cărbunilor. În S.U.A., unde problema este foarte acută, pentru 1976-1980 s-au prevăzut investiții de 43 miliarde dolari.

Pentru transformarea carbonului din cărbune în metan s-au propus diferite procedee, care se pot clasifica în două grupe:

- Procedee de metanizare a cărbunilor în două stadii.
- Procedee de metanizare a cărbunilor într-un singur stadiu - Hidrogazeificare.

#### 1.2.3.3.1. Procedee pentru metanizarea cărbunilor în două stadii.

Cuprind următoarele stadii :

A. Gazeificarea cărbunelui în scopul obținerii gazului de sinteză.

B. Transformarea gazului de sinteză în metan.

A. Obținerea gazului de sinteză se realizează prin gazeificarea cărbunelui cu vapori de apă și oxigen, sub presiune. Intrucât gazul obținut conține o serie de impurități și totodată raportul între CO și H<sub>2</sub> nu este cel corespunzător etapei de metanizare (1:3), acest gaz este supus în continuare operațiilor de purificare și conversie.

Purificarea gazului implică două etape :

- eliminarea particulelor solide, a gudronului și a uleiurilor la trecerea gazului prin răcitoare și scrubere;
- purificarea gazului de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH etc, folosind metode de epurare pe cale umedă.

Conversia gazului se realizează cu scopul de a mări conținutul de hidrogen din gaz, conform reacției (I.53).





Reacția avînd loc fără modificare de volum, factorii principali care influențează desfășurarea procesului de conversie sînt: temperatura, concentrația reactanților și natura catalizatorului folosit.

Variația constantei de echilibru :

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$$

cu temperatura, calculată pe baza relației :

$$\lg K_p = \frac{2232}{T} - 0,08463 \lg T - 0,2203 \cdot 10^{-3} T - 2,5074 ,$$

este prezentată în tab. I.14, cu variația energiei libere,  $\Delta G^\circ$ . La temperatura de regim de 450-500°C, folosită în mod obișnuit în practică, echilibrul se deplasează greu; mărirea raportului dintre volumul de vapori de apă și volumul de gaz supus conversiei va favoriza deplasarea echilibrului spre dreapta.

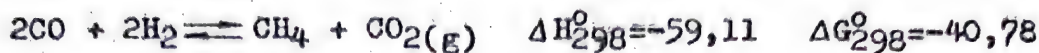
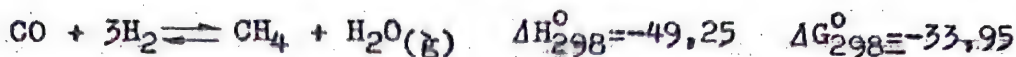
Tab. I.14      Valorile  $K_p$  și  $\Delta G^\circ$   
pentru reacția:  $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$

Temperatura °C	$K_p$	$\Delta G^\circ$
200	$3,830 \cdot 10^{-2}$	- 5,0
300	$0,233 \cdot 10^{-1}$	- 4,2
400	$0,794 \cdot 10^{-1}$	- 3,3
500	0,204	- 2,5
600	0,411	- 1,7
700	0,636	- 0,8
800	0,912	-0,05
900	1,290	0,8
1000	1,670	1,7

În procesul de conversie a CO se pot folosi drept catalizatori oxizii de fier, crom, nichel, cobalt, mangan, zinc, magneziu și vanadiu. Cel mai utilizat în practică, este catalizatorul pe bază de oxizi de fier, activat cu oxizi de nichel sau crom.

Intrucît se urmărește obținerea unui anumit raport între  $H_2$  și  $CO$ , de cele mai multe ori, în practică, aceasta se realizează prin conversia completă a unei părți din gaz și amestecarea gazelor obținute cu cealaltă parte de gaz.

B. Cel de al doilea stadiu - metanizarea - se realizează prin trecerea gazului obținut peste catalizator de nichel; au loc reacțiile :



Deci, ambele reacții sînt favorizate din punct. de vedere termodinamic.

Dintre procedeele din această grupă, cele mai studiate pînă în prezent sînt :

Procedeul Lurgi (fig. I.28) care este aplicat industrial în 13 instalații și pentru care se prevăd în S.Ū.A extinderi ale căror investiții ating în perioada 1976-1980, 640 mil.dolari.

Procedeul Bi-gaz (fig.I.29) pus la punct de către Oficiul pentru cercetarea cărbunelui de pe lîngă Departamentul Interior din SUA, care permite obținerea unui gaz sintetic complet intersanjabil cu gazul metan.

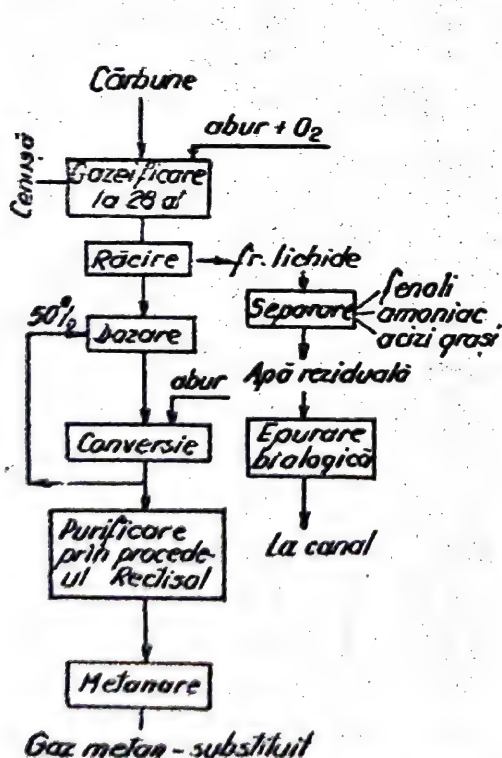


Fig. I.28 Fluxul tehnologic după procedeul Lurgi

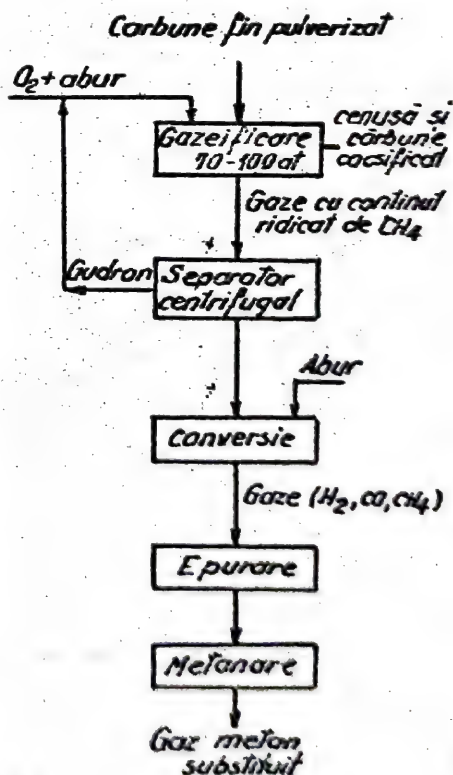


Fig.I.29 Fluxul tehnologic după procedeul Bi-gaz



■ In acest procedeu coloana de gazeificare are o construcție specială fiind formată din două secțiuni. Cărbunele pulverizat împreună cu aburul sînt introduse în partea superioară a coloanei de gazeificare (secțiunea a II-a) în timp ce oxigenul în amestec cu abur și gudron sînt introduse în partea inferioară a coloanei de gazeificare (secțiunea I-a). Aceasta permite ca substanțele volatile rezultate din pirogenarea cărbunilor în secțiunea a doua să fie transformat în metan de către gazul de sinteză format în secțiunea I-a, deci din coloană rezultă un gaz cu un conținut ridicat de metan.

Procedeul Synthem pus la punct de către Biroul Minelor din cadrul Departamentului Intern al SUA, se află în fază de instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 75 t cărbune pe zi și se preconizează industrializarea lui într-o instalație cu o capacitate de prelucrare de 15.000 t cărbune /zi.

Procedeul constă în pretratarea cărbunelui fin măcinat cu un amestec de oxigen și abur la 440-450°C, gazeificarea cu oxigen și abur la 1.000°C și 70 at și apoi purificarea gazelor obținute. În continuare gazele sînt trecute la conversie, purificare și metanizare la 400°C și 70 at, în prezență de nichel Raney.

#### I.2.3.3.2. Hidrogazeificarea cărbunilor.

Se bazează pe hidrogenarea cărbunilor la temperatură înaltă, fapt care favorizează obținerea unor cantități mari de metan.

Dintre procedeele bazate pe hidrogazeificarea directă a cărbunilor menționăm procedeul Hyges, pus la punct de Institutul de tehnologie a gazelor din Chicago-SUA, pe o instalație pilot de 75 t metan/zi.

Acest procedeu constă în următoarele: înainte de hidrogenare, pentru a preveni aglomerarea la temperaturi ridicate, cărbunii bituminoși sînt supuși unui tratament special, care constă din introducerea acestora sub forma unui pat fluidizat prin care se suflă aer fierbinte. Lignitul și cărbunii nebituminoși nu se supun acestui tratament.

După aceasta, cărbunii sînt amestecați cu o fracțiune de ulei ușor sub forma unui șlam și sînt trimiși la hidrogenare.

Coloana de hidrogazeificare, înaltă de 45 m, conține trei zone de pat fluidizat.

În zona superioară are loc uscarea cărbunelui cu ajutorul

gazelor calde provenite din zonele inferioare. In zona mijlocie, care este de fapt prima zonă de reacție se produce circa  $1/3$  din cantitatea totală de metan format. Acesta se formează prin reacția dintre cărbune și hidrogenul generat în zona inferioară care este considerată și cea de a doua zonă de reacție. O a doua treime din cantitatea totală de metan formată, rezultă din zona inferioară și se formează din cărbune și hidrogenul provenit de la un generator.

Gazele rezultate din această coloană se degajă pe la partea superioară și sînt trimise în turnuri de spălare unde are loc răcirea lor. Din aceste turnuri se valorifică aburul format și se separă uleiurile ușoare și pulberile de cărbune antrenate. In continuare, gazele sînt supuse unei epurări, pentru eliminarea  $H_2S$  și  $CO_2$  și apoi introduse în reactorul final de metanizare unde din hidrogenul rezidual nereacționant și oxidul de carbon conținut în gaze, se formează metan, în proporție de circa  $1/3$  din cantitatea totală.

Gudroanele calde, rezultate la baza coloanei de hidrogazeificare sînt tratate cu abur pentru a forma hidrogen și oxii de carbon, care se reîntoarce în coloană, iar reziduul rămas este folosit drept combustibil.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Ababi V., Mihăilă Gh. - Manual de lucrări, practice de tehnologie chimică generală. Partea I-a; Centrul de multiplicare Univ. Iași, 1968, p.30 - 61.
2. Barbu I., David L.V., Stefănescu I. - Cartea cocsarului. Ed. tehnică, București, 1964.
3. Blum I., Barca F. - Chimia și prepararea combustibililor solizi. Ed.did.și pedag.; București, 1966, pag. 43-157.
4. Blum I., Stefănescu I. - Tehnologia combustibililor solizi - cocsificarea cărbunilor- Ed.did. și pedag., București, 1970.
5. Fireșu V. - Cartea lucrărilor din industria cocs-chimică Ed.tehnică, București, 1975.



6. Florescu M. - Industria chimică și petrechimică din România. Ed.tehnică, București, 1972, pag.15.
7. Henglein F.A. - Chemical Technology, Pergamon Press London, 1969, pag. 395-418.
8. Ionescu D. - "Carbefluid": contribuții și considerații privind îmbunătățirea procesului tehnologic pentru obținerea semicocsului prin fluidizare.-Cercetări metalurgice, 6, 1964.
9. Iovu M. - Industrii chimice. Ed.did. și pedagog., București, 1972, pag. 147-165.
10. Kirk R.E. și Othmer D.F. - Encyclopedia of chemical Technology, The Interscience Encyclopedia, Inc. New York; vol.IV, pag.88-133, (1949); vol.VIII, pag.765-792; vol.VII, pag.698-706 (1951); vol.III, pag.156-177 (1949).
11. Leibovici R.E. - Tehnologhia kokshimiceskogo proizvodstva, Moskva, Izd. Metalurgia, 1966.
12. Meukhlenev I.P., Kouznetov D.A. ș.a.- Technologie chimique générale. Ed.Ecole supérieure, Moscou, 1969, pag.405-434.
13. Niclaescu I.V., Ababi V. Kulcsar C. - Technologie chimică generală, Ed.tehnică, București, 1960, pag. 165-226.
14. Popa A., Cerlățeanu E. -Tehnologie chimică generală.Partea I-a; Centrul de multiplicare Univ. Iași, 1975.
15. Shreve R.N. - Chemical Engineering Series. Mc.Graw.- Hill; Book-Company, Third Edition, 1967, London, pag. 66-82, 88-190.
16. Stephenson R.M. - Introduction to the chemical Process Industries, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1966, pag.173-178, 578-580.
17. Velfkevic S.I., Egerev A.P., Epstein D.A. - Tehnologie chimică generală, Ed.tehnică, 1955, vol.I, pag. 147-157, 174-209, 252-374.

18. Winnacker K., Weingaertner E. - Tehnologie chimică organică. vol.I, Ed.tehnică, București, 1958, pag. 5-522.
19. Wiseman P. - An introduction of Industrial Organic Chemistry; Applied Science Publishers LTD - London 1972, pag. 10-15.
20. x x x Anuarul statistic RSR - Direcția centrală de statistic, București, 1973.
21. x x x Directivele Congresului al XI-lea al PCR. Ed. Politică, București, 1974, pag. 16-25.
22. x x x Lexiconul tehnic român, Ed.tehnică, București, 1958, vol.IV, pag.86-90, 256-531.
23. x x x Manualul inginerului chimist, vol.V, Ed.tehnică, București, 1957, pag.89-325, 592-658.
24. x x x Manualul chimistului, vol.II, Ed.tehnică, București, 1949, pag.1969-1972.
25. x x x Revista de chimie, 24,9,1973,pag.761-762.
26. x x x Revista de chimie, 25,11,1972, pag.699.
27. x x x Revista de chimie, 24,11, 1973, pag.941.
28. x x x Revista de chimie, 24,12, 1973, pag.1009.
29. x x x Revista de chimie, 25, 6, 1974, pag. 419-422.
30. x x x Revista de chimie, 25, 5, 1974, pag. 406-407.





## CAPITOLUL II

### PRELUCRAREA TITEIULUI

#### II.1. Generalități.

Titeiul se extrage anual în cantități de peste două miliarde de tone reprezentând o materie primă de o deosebită importanță economică fiind utilizat atât la obținerea de produse petroliere propriu-zise: combustibili, lubrifianti, uleiuri electrizolante, lianți bituminoși, parafină, cerezină etc; cât și pentru obținerea de materii prime pentru industria petrochimică.

În prezent, din țiței se pot obține circa 7000 produse, dintre care peste 500 pe cale industrială.

Țițeiul a fost extras încă din vechime: spre exemplu Herodot amintește în jurul anului 460 î.e.n. despre o sursă petrolieră în Persia, iar un manuscris chinez vorbește în anul 221 î.e.n. de foraje adânci pentru petrol. Vechii egipteni întrebuintau asfaltul natural la îmbălsămări, iar fenicienii etanșau corăbiile lor cu asfalt. În secolul al XV-lea țițeiul este cunoscut în Germania ca mijloc terapeutic și pentru încălzit.

În țara noastră, primele documente care consemnează prezența țițeiului datează din secolul al XVII-lea, în "Descrierea Moldaviei" de Dimitrie Cantemir. Pînă la mijlocul secolului al XIX-lea țițeiul a fost folosit aproape exclusiv la ungerea osiilor carelor sau a roților de moară. Producția de țiței a început să fie înregistrată în statisticile industriale ale României în anul 1857 (cu 257 tone), an în care Teodor Mehedinteanu construiește lângă Ploiești (la Rîfov) prima distilărie de țiței cu scopul de a obține petrol lampant - Bucureștiul fiind primul oraș din lume iluminat cu petrol - și păcură, utilizată drept combustibil. La numai cîțiva ani după aceea, în 1862 se înființează prima societate petrolieră engleză - Valachian Petroleum Company, iar în 1871 se construiește la Buzău o fabrică pentru obținerea uleiurilor minerale, prin distilarea păcurii în vid.

Industria noastră petrolieră se dezvoltă mai mult în perioada 1919-1924, prin construirea cu capital străin a unor rafinării la Ploiești, care aveau drept scop însă, numai obținerea fracțiunilor prin distilarea primară a țițeiului, precum și obținerea uleiurilor minerale. Ca urmare, producția de țiței crește continuu, atingând în 1936 cifra de 8,7 mil.tone; dar datorită faptului că societățile străine, în goana după profituri mari, imediate, exploatau în mod nerațional zăcămintele de țiței și din cauza lipsei lucrărilor de prospectare, începând din 1937 producția de țiței scade, ajungând în 1944 numai la 3,52 mil. tone.

În urma naționalizării principalelor mijloace de producție însă, extracția țițeiului a fost reorganizată creindu-se premisele pentru dezvoltarea ritmică a producției de țiței, în conformitate cu interesele naționale. Cantitatea de țiței crește treptat de la 4,15 mil.tone în 1948 la 14,35 mil.tone în 1975, țara noastră ocupând locul al treisprezecelea în lume și al doilea în Europa (tab.II.1) în ce privește extracția de țiței.

Tab.II.1 Producția de țiței, în principalele țări producătoare, în 1970.

Tara	Milioane tone	Tara	Milioane tone
SUA	449,87	Canada	51,18
URSS	309,15	Algeria	42,17
Venezuela	189,20	Indonezia	29,47
Iran	140,52	Argentina	17,40
Arabia Saudită	140,34	Katar	16,30
Kuweit	122,02	R.S.România	13,29
Irak	73,85		

Odată cu creșterea producției de țiței a avut loc și trecerea la o valorificare superioară a acestuia și a gazului de sondă prin construirea unor rafinării moderne, ca cea de la Gheorghe Gheorghiu-Dej, Brazi și Pitești.

## II.2 Compoziție și proprietăți.

### II.2.1. Compoziție.

Din punct de vedere al compoziției elementare țițeiurile se deosebesc foarte puțin între ele conținând în majoritate 84-86 % C, 12-14 % H<sub>2</sub>, 1-3 % S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Celălalte elemente se gă-



sesc în țițeiuri în cantități extrem de mici (0,1-1000 p.p.m); după Katchenkov ele s-ar afla în următoarea ordine descrescătoare: Fe, Ca, Mg, Si, Al, V, Ni, Cu, Mn, Sr, Ba, B, Co, Zn, Mo, Pb, Sn, Na, K, P, Li, Cl, Be, Bi, Ge, Ag, Ga; pe lângă aceste elemente s-au mai identificat Au, Ti, Cr, Ar și He. Uneori vanadiu se găsește în proporții destul de mari pentru a justifica eventuala sa extracție; astfel unele țițeiuri din America de Sud conțin până la 0,05 %  $V_2O_5$ .

a) Majoritatea componentelor din țiței o constituie hidrocarburile din următoarele trei clase : alcani, ciclan și hidrocarburi aromatice; lipsesc hidrocarburile alchenice și alchinice. Nu există țiței care să nu conțină cele trei clase de hidrocarburi indicate, dar proporția în care apar fiecare din ele poate diferi mult de la un țiței la altul și chiar la diverse fracțiuni ale aceluiași țiței.

Separarea hidrocarburilor pure din țiței și mai ales a celor cu greutate moleculară mare este o operație extrem de grea, întrucât compoziția sa este foarte complexă, iar hidrocarburile cu pondere mare au un număr însemnat de izomeri și stereozomeri (de exemplu:  $C_{20}$  poate avea peste trei milioane). Din această cauză din nici un țiței nu s-au putut separa toate hidrocarburile componente; s-au izolat însă numeroase hidrocarburi pure, în special dintre cele cu punct de fierbere sub  $250^{\circ}C$ . Astfel din clasa alcanilor au fost izolați n-alcani  $C_1-C_{50}$ , izomerii pentanului, hexanului și o parte din izomerii heptanului și nonanului; din clasa ciclanilor au fost separați: ciclopentanul, ciclohexanul, derivații mono-, di- și trimetilați, derivații lor monoetilați, precum și unele hidrocarburi cicloalcanice bi- și triciclice, iar din clasa hidrocarburilor aromatice s-au extras: benzenul, toluenul, xilenii, tri- și tetrametilbenzenii, etilpropil și izopropil benzenul, naftalina și derivații ei mono-, di- și trimetilați, tetralina, indanul, fenantrenul etc.

b) Prezența compușilor cu sulf în țiței este datorită contactului pe care acesta l-a avut în zăcămint cu roci sulfuroase și în special cu ghips și pirite; de aceea proporția acestor substanțe este foarte diferită. Țițeiurile cu un conținut sub 0,5 % sulf (în această grupă se încadrează și țițeiurile din țara noastră) sînt relativ puține și din ce în ce mai rare. Cel mai adesea conținutul de sulf din țițeiuri este cuprins între 0,5 - 3%, dar poate depăși aceste limite, de exemplu: țițeiul

din Panuco (Mexic) conține 5,2 % iar cel din Qaiyarab (Irak) circa 7 %. În general compuşii cu sulf sînt în proporție mai mare în țițeiurile aromatice decît în cele parafinoase și se acumulează în proporție mai mare în fracțiunile grele decît în cele ușoare. În țiței, sulful a fost identificat sub diferite forme : sulf elementar, hidrogen sulfurat, mercaptani, tioeteri, sulfuri și disulfuri, derivați ai tiofenului, compuşii policiclici cu sulf etc.

Compuşii cu sulf provoacă inconveniente în prelucrarea țițeiului deoarece sînt corozivi și rău mirositori.

c) Compuşii cu azot sînt prezenți numai în cantități foarte mici (sub 0,1 %) cu excepția unor țițeiuri din Mexic, America de Sud (0,2-0,5 %) și din California (peste 1 %). Adesea o proporție mare de azot este însoțită și de un conținut ridicat de sulf. Țițeiurile românești conțin circa 0,1-0,5 % azot. Compuşii cu azot se pot găsi în fracțiunile petroliere sub formă neutră (derivați ai pirolului, indolului și carbazolului) sau bazică (chinoline polialchilate, izochinoline, baze piridinice).

Datorită faptului că se găsesc în procente reduse, aceste substanțe nu prezintă interes practic, însă uneori pot fi dăunătoare în decursul prelucrării țițeiului, deoarece reduc activitatea catalizatorilor de cracare.

d) Compuşii cu oxigenul se găsesc în țiței în cantități sub 0,1 % dar în unele cazuri pot depăși 2 %; s-au identificat sub formă de acizi alifatici, acizi naftenici, fenol, combinații heterociclice, substanțe rășinoase și asfaltene.

În general, acizii cu pînă la 6 atomi de carbon în moleculă sînt alifatici, cei cu 7-12 atomi de carbon sînt ciclici (din unele țițeiuri s-au separat și acizi grași  $C_{10}-C_{16}$ ). Cei mai importanți și care se separă în mod obișnuit din fracțiunile petroliere, fiind utilizați în diverse scopuri, sînt acizii naftenici, care au la bază un ciclu pentametic, cu una sau mai multe catene laterale, grupa carbonilică fiind legată de catena laterală și foarte rar direct de nucleu.

Structura compuşilor cu oxigen cu masă moleculară mare nu este decît puțin cunoscută; este posibil ca rășinile și asfaltenele să aibă în constituția lor oxigenul sub formă de combinații heterociclice. Întrucît aceste substanțe nu au putut fi clasificate din punct de vedere chimic s-a făcut o clasificare a



lor în funcție de solubilitate (după Marcuson) astfel :

- Acizii *asfaltogenici* sînt substanțe ce reacționează cu bazele dînd săruri solubile în apă și alcool, dar insolubile în eter de petrol.

- Rășinile sînt substanțe neutre, care nu se dizolvă în baze sau acizi, dar care sînt complet solubile în eter de petrol.

- Asfaltene, substanțe neutre, sînt solubile în hidrocarburi aromatice dar insolubile în hidrocarburi parafinice ușoare.

- Carbenele, substanțe cu aspect cărbunos, sînt solubile în piridină și sulfură de carbon.

Toate aceste substanțe au în compoziția lor, în afară de C, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, azot și sulf. Intre ele există o legătură de continuitate, ceea ce a făcut pe Cernojukov și Krenian să emită ipoteza că unele derivă din altele, după următoarea schemă :

Hidrocarburi → peroxizi  $\left\{ \begin{array}{l} \text{acizi} \rightarrow \text{oxiacizi} \rightarrow \text{acizi asfaltogenici} \\ \text{rășini} \rightarrow \text{asfaltene} \rightarrow \text{carbene} \end{array} \right.$

Rășinile și mai ales asfaltenele, la distilarea țițeiului se concentrează în reziduu.

e) Metalele din țiței, în special V, Ni, Cu și Fe se găsesc parțial sub formă de *porfirine* - compuși cu structură moleculară heterociclică complexă, conținînd un ciclu tetrapirolic. Conținutul în porfirine - determinat în 17 țițeiuri românești - variază între 94-881 p.p.m (pentru unele țițeiuri străine sau găsit valori pînă la 1520 p.p.m.) ceea ce arată că țițeiurile noastre sînt relativ sărace în aceste substanțe. Prezența porfirinelor și a complexilor metalelor porfirinici interesează în ceea ce privește extracția și prelucrarea țițeiului. Porfirinele sînt substanțe cu proprietăți tensioactive care favorizează formarea emulsiilor stabile, ceea ce îngreuează extracția țițeiului și prelucrarea sa. De asemenea, în cursul prelucrării prin procese catalitice, metalele din porfirine împreună cu azotul care intră în compoziția acestora micșorează activitatea catalizatorilor de cracare și reformare.

Metalele pot fi prezente în țiței și sub formă de săruri (provenite din straturile înconjurătoare) sau sub formă de săpunuri, în special ca naftenai. Săpunurile minerale prezintă multe inconveniente în prelucrarea țițeiului, de exemplu :

- măresc conținutul de cenușă al combustibililor;

- produc deteriorarea prematură a materialului refractar al cuptoarelor, întrucât cenușa din combustibili care conțin sodiu și mai ales vanadiu poate acționa drept fondant;

- accelerează acțiunea corozivă deoarece clorura de calciu și mai ales cea de magneziu hidrolizează în cursul prelucrării țițeiului formînd acid clorhidric.

Compoziția chimică prezintă o importanță deosebită, atît pentru stabilirea valorii cît și a posibilităților de prelucrare a unui țiței. Această importanță a crescut în ultimul timp atît de mult încît pentru proiectarea și funcționarea unei rafinării, în prezent, este absolut necesar să se cunoască distribuția alcanilor, ciclanilor și a hidrocarburilor aromatice practic pe întreg intervalul de fierbere al țițeiului. De asemenea, trebuie să se știe proporția de n-alcani și de izo-alcani, proporția diferitelor hidrocarburi aromatice (mono-, bi- și policiclice), precum și proporția celorlalte tipuri de compuși. În general, în analiza țițeiurilor și-au găsit o largă aplicare metodele cromatografice combinate cu spectrometrie de masă.

### II.2.2. Proprietăți fizice.

Țițeiul sau petrolul brut este un lichid de culoare brun închis pînă la negru, cu fluorescență verde sau albastră. La temperatura camerei este foarte fluid, viscos sau semi-consistent, după conținutul în fracțiuni ușoare sau grele, parafină și asfalt. Mirosul este determinat de componenții de distilare joasă și se consideră plăcut; totuși, țițeiurile care conțin cantități mari de compuși cu sulf și azot au miros pătrunzător neplăcut.

Fiind o combinație foarte complexă, pentru cercetarea și caracterizarea sa se folosesc o serie de proprietăți fizice ca: greutatea specifică, viscozitatea, temperatura de congelare, punctul de inflamabilitate și limitele de distilare.

Greutatea specifică a majorității țițeiurilor este cuprinsă între 0,7-0,9, însă în unele cazuri se găsesc și valori mai mari (astfel țițeiul mexican are 1,096 g/cm<sup>3</sup>). Valoarea greutății specifice este determinată de proporția fracțiunilor cu temperatură de distilare joasă și înaltă ca și de natura hidrocarburilor conținute; spre exemplu: n-alcanii determină o greutate specifică joasă, iar hidrocarburile aromatice au un efect opus.

Viscozitatea țițeiului crește odată cu creșterea greută-



ții moleculare a hidrocarburilor care intră în compoziția sa și totodată depinde mult de clasa predominantă de hidrocarburi. Astfel dintre hidrocarburi parafinice (alcani), aromatice și naftenice (ciclani) cu același număr de atomi de carbon, cele mai puțin viscoase sînt alcanii, iar cele mai viscoase sînt cicloalcanii.

La țițeiurile din țara noastră, viscozitatea - determinată cu aparatul Engler - variază de la 0,9-2°E pentru țițeiurile ușoare (Cîmpina, Bușteni) și 4-6°E pentru cele mai grele (Teleaga, Turtea). În tehnica de prelucrare a țițeiului viscozitatea dă indicații asupra circulației prin conducte.

Temperatura de congelare depinde de conținutul de hidrocarburi parafinice solide. Astfel, țițeiurile neparafinoase (de exemplu: de la Băicoi) sînt încă fluide la 0°C, pe cînd cele parafinoase (Cîmpina) congelează la circa +7 C. Această proprietate dă indicații asupra comportării țițeiului în timpul transportului și depozitării.

Punctul de inflamabilitate variază în funcție de conținutul în componente ușor volatile fiind cuprins între 0-80°C.

Puterea calorică superioară este de 9000-11500 Kcal/Kg, iar căldura specifică de 0,4-0,5 Kcal/Kg.grd., la 15°C.

Limitele de distilare - fiind un amestec foarte complex de hidrocarburi, prin încălzirea țițeiului la presiune atmosferică, încep să se separe produsele condensabile de la 30-40°C pînă la 360°C. O metodă directă de evaluare a țițeiului constă în fracționarea sa în laborator, prin distilare în sistem discontinuu, pentru stabilirea așa numitelor puncte reale de fierbere (P.R.F.). Această distilare se execută la presiunea atmosferică într-un aparat cu o coloană de rectificare cu eficacitatea a 10-15 talere teoretice. Cînd s-a ajuns la temperatura de circa 200°C operația se continuă la presiune scăzută (10 tori) pînă la distilarea fracțiunii de motorină. Reziduul rămas, păcura, se fracționează la temperaturi foarte mici (circa 1 tor). Prin distilarea P.R.F. se obțin fracțiuni înguste de 2-5 % cărora li se determină atît unele proprietăți fizice cît și compoziția chimică.

Distilarea P.R.F. permite să se stabilească trei categorii de curbe :

- curbe de randament, care arată potențialul țițeiului într-o anumită fracțiune comercială;

- variația procentului de distilat în funcție de o anumită proprietate fizică;

- curbe care corelează diferite proprietăți, spre exemplu: variația densității sau a cifrei octanice în funcție de temperatura de fierbere a fracțiunilor. Aceste curbe permit să se pună în evidență, de exemplu: caracterul aromatic sau parafinic (densitate mare sau mică) al fracțiunilor din țițeiul cercetat, conținutul de izo-alcani al benzinelor etc.

În afară de distilarea P.R.F. se mai efectuează uneori distilarea sistem continuu, pentru determinarea curbei de vaporizare în echilibru (V.E.); această curbă prezintă interes, în special în proiectare.

### II.3. Clasificarea țițeiurilor.

Din cauza varietății mari de țițeiuri existente în natură, pînă în prezent s-au elaborat multiple sisteme de clasificare, dintre care cele mai utilizate sînt acelea care au la bază compoziția chimică sau iau în considerare unele proprietăți fizice ale țițeiului sau a unora din fracțiunile sale.

1) După compoziția chimică, respectiv în funcție de clasa de hidrocarburi predominantă, țițeiurile pot fi împărțite în șapte clase :

- parafinoase;
- parafin-naftenice;
- parafin-aromatice;
- parafin-naftenice-aromatice;
- parafin-aromatice-naftenice;
- naftenice-aromatice;
- aromato-naftenice.

Conform acestei clasificări (Carpatice), majoritatea țițeiurilor românești sînt parafin-naften-aromatice (52 %), urmează apoi țițeiurile parafin-naftenice (37 %), naften-aromatice (8%) și parafinoase (3 %).

Conform unei clasificări zecimale mai complexe, țițeiurile se împart în clase, subclase, grupe etc, după conținutul în sulf, rășini și asfaltene, parafină etc. Acest sistem stă la baza clasificării STAS 1951-50 care împarte țițeiurile în :

- 2 clase (pînă la 0,5 % S și peste 0,5 % S);
- 4 subclase (după conținutul de rășini și asfaltene);
- 3 grupe (după conținutul de parafină).



Intrucît se mai face o subîmpărţire după principalele proprietăţi ale fracţiunilor de benzină, petrol şi ulei se ajunge la 64 tipuri.

Clasificarea STAS are un domeniu limitat de aplicare, numai pentru unele scopuri de caracterizare.

2) Din categoria sistemelor practice face parte clasificarea care împarte ţiţeiurile în trei clase: neparafinoase (A), semiparafinoase (B) şi parafinoase (C). Titeiurile neparafinoase au păcura cu punctul de congelare sub-15°C, la cele semiparafinoase este cuprins între -14 şi 19°C, iar cel al păcurii parafinoase depăşeşte 20°C.

Titeiurile din grupa A se subîmpart în patru categorii A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub> după punctul de congelare al fracţiunilor de ulei şi după cifra octanică a benzinei. Titeiurile din ţara noastră se încadrează în următoarele patru tipuri principale A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, B şi C.

Intrucît în unele cazuri fracţiunile uşoare ca şi cele grele rezultate din distilarea unui ţiţei pot avea caractere diferite, o clasificare mai amănunţită este aceea care se bazează pe determinarea densităţii la 15,6°C, a două fracţiuni rezultate prin distilarea ţiţeiului într-un aparat special (aparat Hempel) şi anume :

- fracţiunea cuprinsă între 250-275°C, la presiunea normală (fracţiunea cheie I);

- fracţiunea care distilă între 275-300°C, la presiunea de 40 mm col.Hg (fracţiunea cheie II).

Această clasificare împarte ţiţeiurile în nouă clase (tab. II.2).

De asemenea, în prezent, multe sisteme de clasificare corelează două sau mai multe proprietăţi fizice, spre exemplu: viscozitate-densitate, raportul dintre masa moleculară şi densitate, indice de corelaţie (I.C.) etc.

Indicele de corelaţie este funcţie de densitate şi temperatura de fierbere şi se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$IC = 473,7 D - 456,8 + \frac{48640}{T} \quad (II.1)$$

în care : D este densitatea, la 15,6°C;

T - temperatura medie de fierbere, în °K.

Tab. II.2 Clasificarea țițeiurilor pe baza densității celor două fracțiuni cheie.

Clasa	Densitatea fracțiunii cheie, $d_{15,6}^{15,6}$		Caracteristicile țițeiului după fracțiunea cheie		Simbol	Țițeiuri românești corespunzătoare
	I	II	I	II		
1		$<0,875$		Parafinic	PP	Bucșani Aricești
2	$<0,825$	$0,876-0,943$	Parafinic	Intermediar	PI	Băicoi Tintea Mărgineni
3		$>0,944$		Naftenic	PN	Băicoi
4		$<0,875$		Parafinic	IP	Arbănași
5	$0,826-0,860$	$0,876-0,943$	Intermediar	Intermediar	II	Băicoi Gura Ocnitei Teiș
6		$>0,944$		Naftenic	IN	-
7		$<0,875$		Parafinic	NP	-
8	$>0,861$	$0,876-0,943$	Naftenic	Intermediar	NI	Ochiuri Copăceni
9		$>0,944$		Naftenic	NN	Moreni Piscuri Bustenari

Indicele de corelație permite să se caracterizeze în special distilatele ușoare (benzină, lampant). Distilatele cu indice de corelație sub 15 au caracter parafinic, la cele cu valori cuprinse între 15-50 predomină hidrocarburile naftenice sau amestecuri: parafine, naftene și aromatice, iar când valoarea este peste 50 predomină ciclurile aromatice.

Trebuie să specificăm faptul că există încă multe alte sisteme de clasificare și că studiul proprietăților compoziției și clasificării țițeiurilor românești a făcut obiectul unei monografii, elaborată de G.A. Rădulescu în 1961.

#### II.4 Prelucrarea țițeiului.

Tehnologia modernă de prelucrare a țițeiului este specializată pe trei direcții principale: obținerea de combustibili și carburanți, de lubrifianți și de produse petrochimice; complexitatea unei rafinării variind în funcție de natura țițeiului care se prelucurează și de caracteristicile produselor obți-



nute. Valorificarea țițeiului se realizează printr-o multitudine de procese fizico-chimice, dintre care cele mai importante pot fi clasificate în următoarele grupe :

A. Procese de prelucrare primară, în care materia primă nu suferă modificări chimice :

- desalinarea;
- distilarea atmosferică a țițeiului (distilare primară);
- distilarea păcurii la presiune scăzută (distilare secundară).

B. Procese de prelucrare secundară, cu modificarea conținutului chimic al materiei prime:

- cracarea termică, reducerea viscozității, cocsarea;
- cracarea catalitică, hidrocracarea, hidroformarea, hidrotratarea;
- reformarea termică, catalitică etc.

C. Procese de finisare și de valorificare :

- rafinarea produselor petroliere;
- fracționarea gazelor de sondă și a gazolinei;
- fracționarea gazelor de rafinărie.

La noi în țară în ultimii 25 ani, indicele de complexitate al rafinăriilor a crescut de 6,9 ori, structura principalelor procese tehnologice de prelucrare a rafinării fiind prezentate în tab. II.3.

Tab. II.3 Structura principalelor procese tehnologice de prelucrare în rafinării, % față de distilarea primară :

Distilare în vid . . . . .	21,0	Reformare catalitică . . .	13,4
Cracare termică . . . . .	11,6	Hidrofinare motorină . . .	8,5
Cocsare . . . . .	5,5	Fracționare gaze și gazolină . . . . .	7,4
Cracare catalitică . . . . .	18,6	Fabricare bitum . . . . .	4,0

Producția de materii prime pentru industria petrochimică s-a dezvoltat numai după anul 1960. La producția totală aromati- cele contribuie cu circa 1/4, iar alcanii și alchenele cu circa 3/4 (tab. II.4).

Raportînd aceste cifre la prelucrarea de țiței se obține în 1970 o producție de materii prime pentru industria petrochi- mică de 8,3 %, iar în anul 1975 de 15,5 %. Aceste procentaje

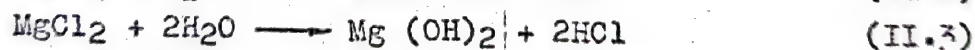
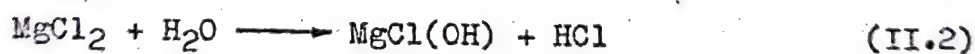
medii se compară favorabil cu acelea ale rafinăriilor din țările cele mai avansate industrial.

Tab. II.4 Produsele petroliere livrate ca materii prime pentru industria petrochimică, mii tone/an.

Denumirea produsului	1970	1975
Gaze pentru chimizare	340	560
Fracțiuni de benzină și petrol	420	980
Hydrocarburi aromatice	157	266
Extrakte aromatice de ulei și motorină	140	217
Alte produse petroliere	50	200
T o t a l	1107	2223

#### II.4.1. Desalinarea țițeiului.

La extragerea din zăcămint țițeiul brut conține cantități variabile de apă în care sînt dizolvate diferite săruri precum și particole solide de nisip și argilă. Aceste substanțe trebuie îndepărtate deoarece sărurile, argila și nisipul pot înfundă aparatura, iar apa care pătrunde în aparatele de distilare contribuie la scăderea capacității de producție a instalațiilor, la mărirea consumului de energie calorică și de apă de răcire, îngreuiind în același timp și desfășurarea procesului de rectificare. De asemenea, este deosebit de important să se îndepărteze unele săruri ( $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ) care se hidratează cu formare de acid clorhidric :



Cantitatea mică de acid clorhidric care se produce inițial poate să corodeze importante suprafețe metalice.

Separarea nisipului și a celorlalte suspensii solide și uneori a apei se face prin decantare, utilizînd aparate închise pentru evitarea pierderilor de hidrocarburi ușoare.

Pentru purificarea țițeiului emulsionat se pot utiliza mai multe metode, dintre care cele mai folosite sînt: procedeul termochimic și desalinarea cu ajutorul precipitării pe cale electrică.



Procedeul termochimic constă în încălzirea țițeiului la 50-60°C cu dezemulsionanți, care dizolvă peliculele separatoare sau care coagulează substanțele care intră în compoziția acestora și le deplasează de la suprafața de separare a fazelor. Drept substanțe demulsionante pot fi folosite: naftenați de amoniu, uleiul roșu turcesc, uleiuri vegetale sulfonate și saponificate cu hidroxizi de sodiu sau amoniu etc.

Desalinarea electrică se realizează prin trecerea emulsiei printr-un câmp electric de înaltă tensiune, particulele conducătoare (apa sărată) se încarcă cu sarcini electrice și se orientează în câmp, ceea ce face ca ele să se poată reuni în particule mai mari, care apoi se depun sub influența gravitației; soluția separată fiind evacuată în mod continuu din aparat. Pentru îndepărtarea cât mai completă a sărurilor din țiței, în prealabil acesta se amestecă cu cantități variabile de apă caldă.

Operația de desalinare electrică se realizează la temperaturi de 85-95°C, presiuni de 6-7 at.; electrozii sînt alimentați la 16,5 Kv, cu o putere de 5 Kw, capacitatea instalațiilor de desalinare electrică fiind de 5000-15000 t/zi.

Țițeiul desalinat are un conținut în apă de 0,03-0,5 % și în săruri minerale de 10-15 mg/l.

Ca urmare a faptului, că în ultimile decenii rafinările se amplasează din ce în ce mai des în apropierea piețelor de desfacere, este recomandabil ca operațiile de desalinare și de deshidratare a țițeiului să se efectueze chiar la schelă, evitîndu-se astfel pe de o parte un transport la mare distanță de apă sărată, iar pe de altă parte coroziunea în sistemul de transport.

#### II.4.2. Distilarea primară (D.A.)

Distilarea primară a țițeiului are drept scop obținerea de fracțiuni cu limite de fierbere determinate: benzine, petrol, motorină, păcură. Primele trei tipuri de fracțiuni constituie "produse albe" și reprezintă 50-55 % din cantitatea de țiței.

Tehnica fracționării țițeiului a evoluat de la fracționarea discontinuă, în blaze, care funcționau pe baza vaporizării diferențiate, la distilarea continuă, în instalații tubulare, care funcționează pe principiul vaporizării în echilibru.

Instalațiile de distilare tubulară, utilizate în industria petrolieră, diferă între ele atît prin utilajul cu care sînt echipate, cît și prin modul de funcționare. Sistemul cel mai simplu este instalația de distilare tubulară cu o singură treap-

tă de vaporizare (fig. II.1). Țițeiul se pompează la o presiune de 6-14 at, prin schimbătoarele de căldură (5), preîncălzindu-se astfel până la 150-180°C. Cu această temperatură pătrunde în cuptorul tubular (3) unde se încălzește până la 320-

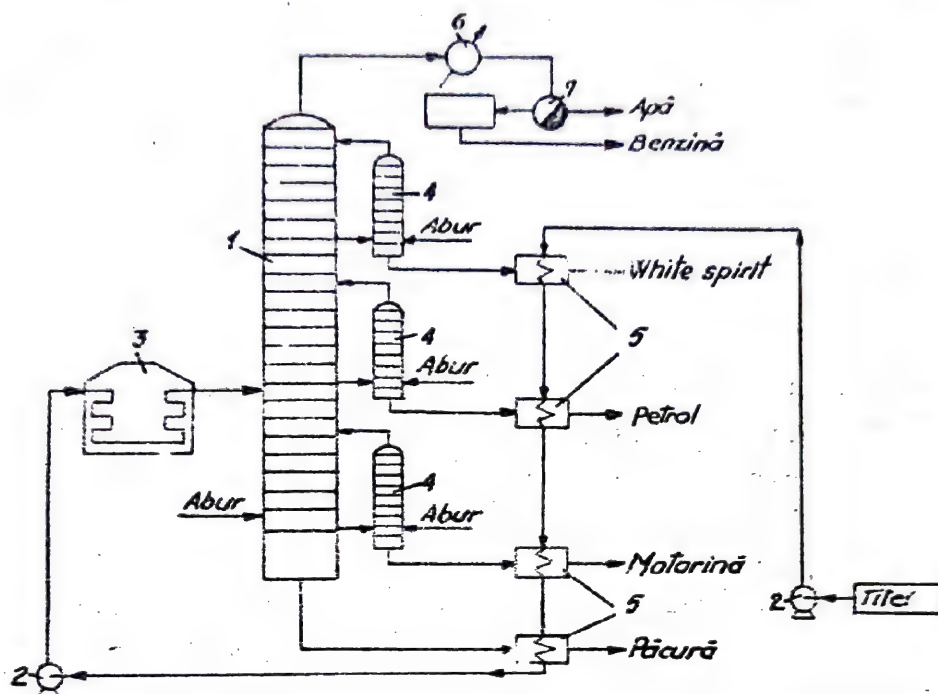


Fig. II.1 Instalație de distilare cu o singură treaptă de vaporizare.

360 C, temperatură la care este vaporizat în proporție de 50% și apoi ajunge în coloana de rectificare (1) a cărei presiune interioară este cu puțin superioară celei atmosferice.

Din cauza detentei de la 6-10 at la 1 at se evaporă o nouă cantitate din fracțiunea lichidă.

Pentru a evita încălzirea țițeiului la o temperatură prea înaltă - ceea ce ar duce la descompuneri termice și la degradarea fracțiunilor - și pentru a ușura distilarea fracțiunilor grele, la baza coloanei de rectificare se introduce abur de "stripare" a păcurii. De asemenea, pentru a corecta caracteristicile de distilare și fracțiunile laterale ale coloanei sunt stripate cu abur, în coloane separate (4) numite stripere, în care, de fapt are loc o rectificare suplimentară a fracțiunilor respective. Aburul, împreună cu vaporii de hidrocarburi mai ușoare degajate din striper se reîntorc în coloana princi-



pală, deasupra talerului de pe care s-a scos fracțiunea laterală.

Aburul împreună cu vaporii de benzină ușoară, care ies pe la vârful coloanei, trec printr-un răcitor cu apă (6) și după condensare se separă prin decantare (7).

Instalația de distilare primară a țițeiului se construiește uneori cu două coloane de rectificare, cu dublă vaporizare în echilibru (fig. II.2).

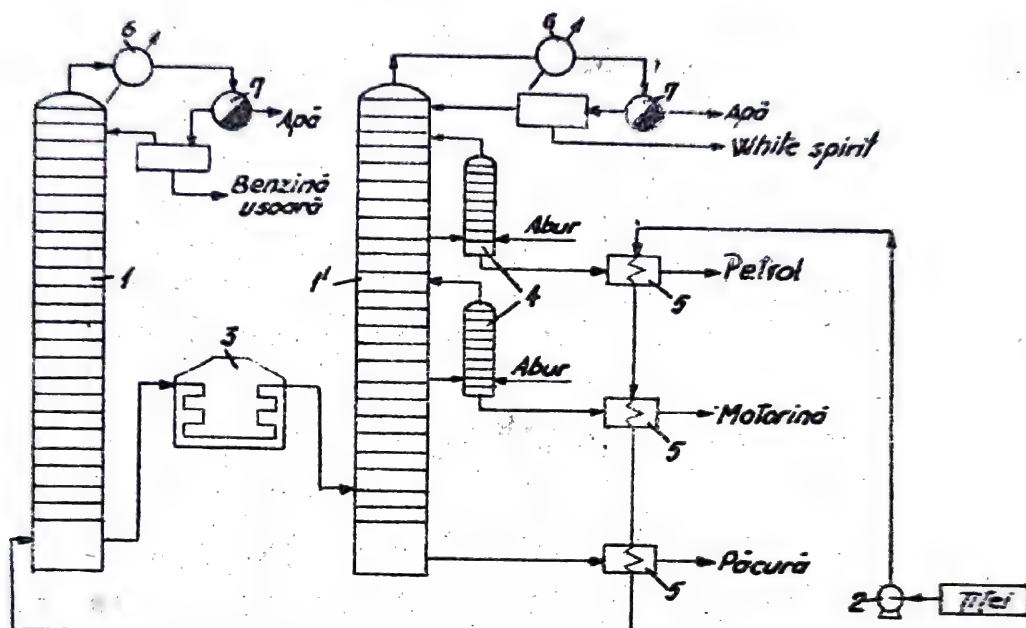


Fig.II.2. Instalația de distilare a țițeiului cu dublă vaporizare.

1,1'-coloane de rectificare;2-pompă;3-cuptor tubular;4-stripere;5-schimbătoare de căldură;6-răcitor;7-separator.

Acest tip de instalație prezintă o serie de avantaje , spre exemplu:

- Separarea celor mai volatile fracțiuni, înainte de trecerea prin cuptorul tubular reduce contrapresiunea la pompa de alimentare.

- Prima coloană poate să lucreze sub presiune, tensiunea de vaporii a benzinei putând să fie astfel reglată încât să nu mai fie nevoie de stabilizarea ulterioară a acesteia.

- În prima coloană se pot îndepărta majoritatea compuşilor care provoacă coroziune.

Gradul de separare al fracțiunilor la distilarea primară a țițeiului depinde de numărul de talere din coloană și de ra-

ția de reflux. Intrucît, punctele inițiale și finale nu se determină cu precizie suficientă s-a propus că pentru aprecierea gradului de separare să se utilizeze diferența de temperatură între punctele cu 5 % și 95 % distilat. Valorile din tab. II.5 se referă la un grad mediu de separare, cu reflux obișnuit.

Tab. II.5 Gradul de separare obținut într-o instalație de distilare a țițeiului.

Frațiunea	Numărul de talere	Densitatea la 15°C	Temperatura de distilare, °C				Rand. % greut.	Compoziția
			inițial	5% dist.	95% dist.	final.		
Benzină	18	0,750	50	72	150	162	12-18	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>
White spirit	8	0,816	152	160	193	205	4-8	C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub>
Petrol	5	0,856	205	210	248	260	10-20	C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub>
Motorină	4	0,893	230	250	350	365	13-22	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>
Păcură	-	0,970	280	325	-	-	38-58	>C <sub>20</sub>

Numărul de talere necesar separării fracțiunilor de țiței scade cu creșterea temperaturii de fierbere a fracțiunilor, deoarece cerințele de separare sînt mult mai mici la fracțiunile grele și foarte complexe.

Cantitatea de abur de stripare introdusă variază cu natura țițeiului și cu tipul de instalație utilizat fiind, în general, de circa 1,5-7 % din greutate la striparea fracțiunilor laterale și 3-15 % greutate la striparea păcurii.

Randamentele în diferite fracțiuni care rezultă la distilarea primară depind de condițiile tehnologice și de natura țițeiului supus prelucrării.

#### Caracterizarea fracțiunilor obținute.

##### Benzinele.

Folosite în special drept carburant pentru motoare, sînt caracterizate prin: curba de distilare, tensiunea de vapori și comportarea la ardere în motor (cifra octanică).

- Curba de distilare, se determină supunînd distilării 100 cm<sup>3</sup> benzină, cu o viteză de 4-5 cm<sup>3</sup>/minut, într-un aparat standard ASTM (STAS 36-67); se măsoară temperatura inițială și finală de fierbere, precum și limitele de temperatură pentru fiecare 10 cm<sup>3</sup> de distilat obținut.



Pentru a se putea prevedea ușurința cu care pornește motorul, durata de încălzire, tendința de formare a "dopurilor de gaze" în conductele de alimentare a motorului interesează temperatura la care distilă, circa 50-90 % din benzină, precum și temperatura finală de fierbere. Pentru automobile, benzinele de iarnă trebuie să distile, în proporție de 90 %, pînă la 150-175°C, iar cele de vară pînă la 195-200°C.

- Tensiunea de vapori se determină prin încălzirea benzinei la 37,8°C (100°F) într-un aparat special (bomba Reid), în care raportul dintre volumul benzinei lichide și volumul spațiului de aer de deasupra este de 1:4 și se măsoară presiunea (SIAS 121-60).

O benzină cu tensiune de vapori ridicată (prea volatilă) produce dopuri de gaze, care pot provoca oprirea motorului sau pot îngreua pornirea lui, iar una cu tensiune de vapori joasă (puțin volatilă) nu permite pornirea motorului în timpul iernii.

- Cifra octanică. Comportarea amestecului de vapori de benzină și aer în cilindrul motorului, în decursul procesului de ardere, trebuie să satisfacă între altele următoarele condiții :

a) Arderea să nu aibă un caracter exploziv și să decurgă cu o astfel de viteză încît să se desfășoare pe toată lungimea pistonului.

b) Amestecul de aer și benzină să nu se autoaprindă prematur în timpul compresiei.

Benzinele care corespund acestor condiții se numesc benzine antidetonante. Antidetonanța se exprimă prin cifra octanică ce se determină experimental cu motoare speciale, cu raport de compresie reglabil, după metodele "Motor" și "Research" (STAS 26-57).

În metoda "Motor", determinarea se execută la turații mari ale motorului (900 rot/min.), iar în metoda "Research" la turații mici (600 rot./min.). Față de cifra octanică Motor (CO/M), cifra octanică Research (CO/R) permite o corelare mai bună cu comportarea motoarelor moderne, de aceea în ultimii ani se preferă utilizarea valorii cifrei octanice Research.

Drept etaloane de referință s-au luat izo-octanul (2,2,4-trimetil pentanul) căruia i s-a atribuit cifra octanică de 100 și n-heptanul, cu valoarea zero; amestecurile de diferite proporții de n-heptan și izo-octan vor avea cifre octanice cu valori între 0 și 100, constituind astfel o scară etalon pentru

benzine; spre exemplu: o benzină cu CO = 92 se comportă în motorul de referință ca un amestec format din 92 % izo-octan și 8 % n-heptan.

La diferitele clase de hidrocarburi, cifra octanică crește în ordinea : parafine < naftene < izo-parafine < aromate (tab. II.6).

Cu cât o benzină are cifră octanică mai mare, cu atât puterea motorului crește, iar consumul de benzină scade; spre exemplu: ridicând cifra octanică a benzinei de la 75 la 100 puterea motorului crește cu 26,7 %, în timp ce consumul de benzină scade cu 5 %. Benzinele de distilare primară au cifra octanică mică 45-50.

Benzine cu cifră octanică mai mare se obțin prin prelucrarea secundară a țițeiului și prin adăugarea de izo-parafine sintetice sau hidrocarburi aromatice alchilate. Totodată, calitatea benzinelor poate fi sensibil îmbunătățită prin adăugare de aditivi, antidetonanți. Rezultate bune s-au obținut folosind tetraetilul de plumb (TEP) care se adaugă în proporție de 0,8 ml/l în benzinele pentru automobile și până la 1,5 ml/l în cele de aviație. Deoarece tetraetilul de plumb se descompune la arderea benzinei în cilindrii motorului, formând depunere de oxid sau sulfat de plumb, acesta nu se adaugă ca atare ci sub formă de lichid etilic, cu următoarea compoziție :

Tetraetil-plumb . . . . .	61,48 %
Dibromură de etilen . . . . .	17,86 %
Diclorură de etilen . . . . .	18,81 %
Colorant, lampant, inhibitor etc. . . . .	1,85 %

Procedeul se numește "etilare" iar benzina rezultată "benzină etilată".

În ultimii ani s-au cercetat și utilizat și alți aditivi antidetonanți: tetrametil-plumbul, alchilii mici de tetrametil-și tetraetil-plumb, precum și adăugarea altor tipuri de aditivi, spre exemplu: aditivi antioxidanți (derivați alchilici ai fenolilor, amino-fenolilor și fenilen-diaminelor) și anticorozivi (unii alcooli, amine, fosfați), detergenți în proporție de 4-100 p.p.m.

Pe lângă aditivii cu acțiune specifică menționați, au apărut în ultimul timp, pe plan mondial, aditivi polifuncționali (de exemplu: amestec de dimetil-amină și crezil-difenil-fosfat), care se recomandă a se adăuga în proporție de 20-360 p.p.m.



Tabelul II.6. Cifra octanică (C.O) a unor hidrocarburi.

Clasa	Hidrocarbura	C.O		Clasa	Hidrocarbura	C.O	
		Motor	Research			Motor	Research
n-parafine	n-butan	90,1	93,6	olefine	2-butilenă	83,0	-
	n-pentan	61,9	61,9		2-pentenă	80,0	98,0
	n-hexan	26,0	24,8		2-hexenă	78,0	89,0
	n-heptan	0	0		2-heptenă	-	70,0
	n-octan	-	62,0		1-octenă	34,7	28,7
iso - parafine	2-metil-butan	90,3	92,3	naftene	ciclohexenă	63,0	83,9
	2,2-dimetil-butan	93,4	91,8		Ciclopentan	85,0	100,0
	2,2,3,3-tetrametil-butan	100,0	-		metil-ciclopentan	28,1	31,2
	2-metil-pentan	73,0	73,4		ciclohexan	78,6	83,0
	2,3-dimetil-pentan	98,0	88,5		etil-ciclohexan	40,8	45,6
	2,2,3-trimetil-pentan	99,0	-	aromatice	propil-ciclohexan	14,0	17,8
	2-metil-heptan	23,8	21,7		Benzen	-	100
	2,2,6-trimetil-heptan	78,7	-		etil-benzen	97,9	-
					propil-benzen	98,7	-
					izopropil-benzen	99,3	-
					o,m,p-xileni	100,0	100
					toluen	-	100
					cumen	99,3	-

În afară de carburanți, benzinele sînt utilizate pe scară largă și drept solvenți pentru extragerea grăsimilor, în industria de lacuri și vopsele, la prelucrarea cauciucului etc. În STAS 45-63 sînt prevăzute 10 tipuri de benzine de extracție cu limitele de fierbere cuprinse între 60 și 150°C.

#### White-spiritul.

Reprezintă o benzină grea (tab. II.5) care se utilizează în general, ca solvent pentru lacuri, vopsele și insecticide (STAS 44-67).

#### Petrolul.

Se obține în mod obișnuit, de diferite calități; de exemplu:

- Petrol lampant, cu interval de distilare 200-300°C, folosit pentru ars în lămpi, în sobe de încălzire și în mașini de gătit. Trebuie să fie limpede, să aibă un punct de inflamabilitate peste 40°C și să fie bine rafinat, respectiv să nu conțină hidrocarburi aromatice (ard cu mult fum) sau compuși cu sulf (produc miros neplăcut). În STAS 174-54 și 3229-52 sînt date caracteristicile celor trei tipuri de petrol lampant folosite la noi.

- Petrol destinat turboreactoarelor, cu interval de distilare 150-280°C, trebuie să aibă temperatura de congelare sub 60°C și să conțină maxim 25 % hidrocarburi aromatice (STAS 1000-53).

#### Motorina.

Se folosește în principal, drept combustibil pentru motoarele Diesel.

Acestui combustibil i se cere să aibă proprietăți opuse benzinei, respectiv hidrocarburi componente trebuie să se oxideze cu ușurință astfel încît autoaprinderea să se producă într-un timp foarte scurt.

Motorinele bogate în hidrocarburi aromatice și izoalcani se autoaprind la temperaturi mai ridicate, în timp ce motorinele cu conținut ridicat de n-alcani se autoaprind la temperaturi mai scăzute. Din această cauză, în funcție de comportarea lor, clasele de hidrocarburi se așează în ordine inversă celei corespunzătoare cifrei octanice :

hidrocarburi aromatice < izo-alcani < cicloalcani < n-alcani

Comportarea motorinelor în motoare Diesel este exprimată prin indicele Diesel (I.D.) sau prin cifra cetanică (C.C.).

Indicele Diesel este numeric egal cu produsul dintre den-



sitatea motorinei, exprimată în grade A.P.I. și punctul de anilină, exprimat în °F, împărțit la 100 (STAS 50-59). Transformând gradele A.P.I., în densitate relativă și gradele °F în °C, se obține următoarea expresie a indicelui Diesel:

$$I.D = 2,367 (t + 17,8) \left( \frac{1,076}{d + 0,004} - 1 \right) \quad (II.6)$$

în care:  $t$  este punctul de anilină, în °C (respectiv temperatura cea mai joasă la care volume egale de anilină proaspăt distilată și fracțiune petrolieră formează o singură fază omogenă) ;

$d$  - densitatea la 20°C.

Indicele Diesel este suficient în multe cazuri, fiind totodată și ușor de determinat; însă, la adăugare de aditivi pentru micșorarea întârzierii la aprindere, nu mai are semnificație; în acest caz se determină cifra cetanică.

Pentru exprimarea cifrei cetanice s-au luat drept etaloane de referință  $\alpha$ -metil naftalina ( $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ ) căreia i s-a atribuit cifra cetanică zero și hexadecanul ( $C_{16}H_{34}$ ) pentru cifra cetanică 100 (STAS 6918-64). Cifra cetanică a motorinelor pentru motoare Diesel trebuie să fie cuprinsă între 35-55. Condițiile de calitate a motorinelor obținute la noi în țară sînt date în STAS 240-66.

#### Păcura.

Reziduul rezultat la distilarea primară a țițeiului este utilizat drept combustibil (singur sau în amestec cu reziduurile de la cracare), la obținerea uleiurilor minerale și a parafinei și ca materie primă în prelucrarea secundară.

#### II.4.3. Distilarea păcurii la presiune scăzută (distilare secundară - DV).

Are drept scop principal obținerea uleiurilor minerale și a distilatelor grele folosite, în special, ca materii prime pentru procesele de prelucrare distructivă (cracare, hidrocracare etc).

Uleiurile minerale de calitate superioară se obțin din păcură parafinoasă și semiparafinoasă; dintre țițeiurile din țara noastră cele care dau o păcură bună pentru fabricarea uleiurilor sînt : țițeiurile de Buștenari, Băicoi, Gura Ocnitei, Ceptura, Pîscuri și Copăceni.

Deoarece fracțiunile uleiuse încep să fiarbă la temperaturi în jur de  $400^{\circ}\text{C}$ , pentru a evita descompunerea termică a hidrocarburilor se aplică distilarea la vid (50-90 mm col. Hg) și în prezența aburului. Consumul de abur este variabil în funcție de natura păcurii, de procentul ce trebuie evaporat și de presiunea din zona de vaporizare; în general este cuprins între 10-30 % greutate față de materia primă.

În practică distilarea păcurii se realizează în două variante tehnologice :

- Conform primei variante, păcura este supusă distilării obținându-se fracțiuni de uleiuri brute, care apoi sînt supuse operației de rafinare cu solvenți selectivi.

- În varianta a doua, păcura este supusă unei distilări preliminare pentru separarea motorinei reziduale și obținerea unui ulei total numit "bulc". După rafinarea cu solvenți selectivi, uleiul total se distilă în vid, pentru obținerea directă a fracțiunilor de ulei rafinate.

Din considerente economice se preferă prima variantă întrucît cuprinde cuplarea instalației de distilare atmosferică cu cea de distilare în vid (fig. II.3).

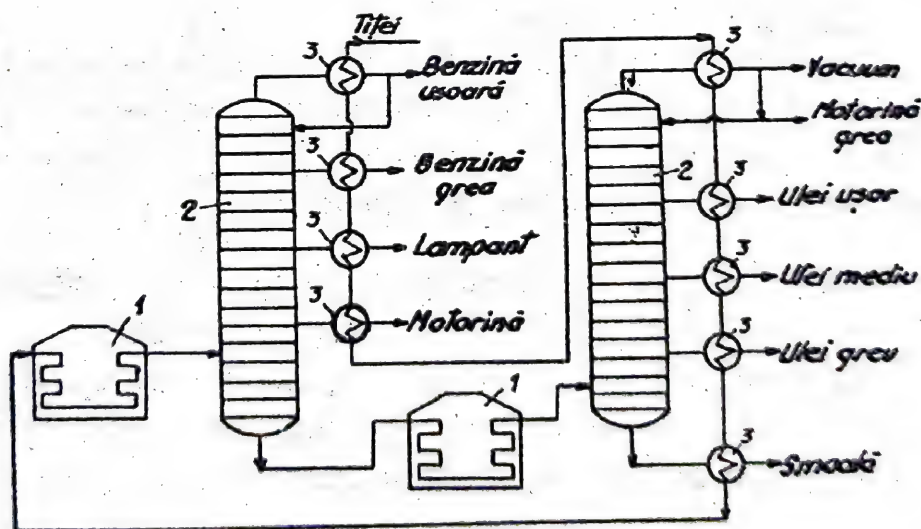


Fig.II.3. Schema simplificată a unei instalații de distilare atmosferică și în vid (DAV).

1-cuptoare tubulare; 2-coloane de rectificare; 3-schimbătoare de căldură.



O asemenea instalație prezintă o serie de avantaje ca : economie de combustibil pentru încălzirea materiei prime, reducerea numărului necesar de rezervoare, pompe, conducte etc., centralizarea aparatajului de comandă și optimizarea întregului proces tehnologic.

Pentru prima oară, în țara noastră, o astfel de instalație cu o capacitate de 3.000.000 t/an, a fost pusă în funcțiune la rafinăria Brazi, în 1963.

#### Caracterizarea uleiurilor minerale.

Uleiurile minerale se caracterizează prin: onctuositate, viscozitate, variația viscozității cu temperatura (indice de viscozitate), sensibilitatea la oxidare, cifra de cocs etc.

Onctuositatea reprezintă proprietatea de a da filme rezistente la compresiune. Se îmbunătățește prin adăugare de aditivi (derivați halogenați, alcooli și acizi superiori, uleiuri vegetale).

Viscozitatea trebuie să fie suficient de mare pentru ca lubrifiantul să reziste la presiunea dintre suprafața pieselor în mișcare, fără însă a depăși anumite limite care ar face ca frecarea în interiorul lubrifiantului să devină prea mare. În tehnică, viscozitatea se exprimă în unități convenționale: Engler (STAS 117-66), Saybolt, Redwood etc., după numele autoturului aparatului utilizat. Unitățile convenționale nu au o semnificație fizică, sînt pe cale de a fi înlocuite prin viscozitatea dinamică, exprimată în poise sau centipoise (CP) sau cinematică, în stokes sau centistokes (cSt).

Viscozitatea uleiului poate fi mărită prin adăugare de substanțe macromoleculare, spre exemplu: polimerul eterului vinil-butilic normal sau al izobutenei.

Indicele de viscozitate (I.V) reprezintă un indice de calitate al uleiului în ceea ce privește variația viscozității cu temperatura (STAS 55-58).

Cu cît un ulei are un indice de viscozitate mai ridicat, cu atît este mai bun, respectiv variația viscozității cu temperatura este mai mică.

Punctul de inflamabilitate, respectiv temperatura minimă la care vaporii de ulei se aprind în aer, se determină cu aparatul Marcuson (STAS 32-56); un ulei de calitate trebuie să aibă un indice de inflamabilitate cît mai înalt.

Stabilitatea la oxidare a uleiurilor reprezintă de asemenea, o caracteristică importantă. Se poate mări prin adăugare

de aditivi antioxidanți cum ar fi: amine, sulfuri, fenoli, fenoli-alchilați, alchil-fosfine etc.

Cifra de cocs (Conradson) reprezintă reziduul rezultat la pirogenarea uleiului, în condiții standardizate (STAS 28-59); se calculează conform relației :

$$\% \text{ cocs} = (m/m_1) \cdot 100 \quad (\text{II.7})$$

unde : m reprezintă masa de cocs, g;

$m_1$  - masa probei de ulei, g.

În general uleiurile viscoase sau cele reziduale au o cifră de cocs mai mare (1,5 - 3 %) decât uleiurile ușoare (0,02-0,1 %). Determinarea cifrei de cocs are importanță deosebită în cazul uleiurilor uzate, valoarea ei dând indicații asupra gradului de oxidare.

Dintre produsele petroliere, uleiurile sînt cele mai numeroase și mai variate ca sortiment, compoziție, proprietăți și întrebuintări, de aceea o clasificare unitară a lor nu s-a realizat încă. Cea mai des utilizată a fost clasificarea GOST, care împarte uleiurile în două categorii: lubrifiante și nelubrifiante. Conform STAS 871-68 (aplicabil de la 1.1.1971) uleiurile au fost clasificate pe baza utilizării lor în opt categorii :

- Uleiuri pentru motoare, notate cu M (motoare cu aprindere prin scînteie), cu D (motoare cu aprindere prin compresie Diesel) sau cu AVT (pentru aviație).
- Uleiuri pentru transmisiile autovehiculelor, notate cu T
- Uleiuri pentru mașini și utilaje industriale, notate cu I (uleiuri industriale) și C (uleiuri de cilindru), Tb (uleiuri de compresoare), F (pentru instalații frigorifice) etc.
- Uleiuri pentru instalații hidraulice, H.
- Uleiuri electroizolante, Tr (pentru uleiurile de transformator) și CEL (pentru cele folosite la impregnarea cablurilor electrice).
- Uleiuri pentru prelucrarea metalelor: P (pentru uleiuri neemulsionabile) și PE (pentru cele emulsionabile).
- Uleiuri pentru tratamente termice: TT.
- Uleiuri pentru alte întrebuintări, de exemplu: pentru fibre textile, pentru aparate și mecanisme fine etc.

Indicativul este completat cu cifre care arată viscozitatea sau temperatura de inflamabilitate. Totodată, după STAS 871-49 uleiurile pentru motoare și utilaje industriale sînt împărțite în patru grupe după indicele de viscozitate (tab. II.7).



Tab. II.7 Clasificarea uleiurilor  
după STAS 871-49.

Grupa :	Indice de viscozitate
100	fără condiție
200	min. 40
300	min. 60
400	min. 90

Uleiurile din fiecare grupă se subîmpart în mai multe tipuri după viscozitatea Engler la 50°C (de la 3 la 30°E), indicată prin ultimile două cifre: de exemplu un ulei cu indicativul 420 are un

indice de viscozitate de cel puțin 90 și respectiv 20°E, la 50°C.

#### II.4.4. Cracarea termică.

Cantitățile în care diversele fracțiuni petroliere se obțin prin prelucrarea primară a țițeiului (tab. II.5) nu corespund proporțiilor în care acestea sînt cerute de consumatori; în deosebi, s-a pus problema găsirii unor procedee prin care să se mărească producția de benzină prin prelucrarea fracțiunilor grele (motorină, păcură).

Cracarea termică reprezintă primul procedeu de prelucrare distructivă apărut în rafinării (1890). Acest proces constă în scindarea hidrocarburilor superioare, aflate în fracțiunile petroliere grele, în hidrocarburi mult mai ușoare, componenții de bază ai benzinei și gazelor de rafinărie, sub influența temperaturii și presiunii.

Intrucît în cracare se formează și produse mai grele ca materia primă folosită -cocs- urmează că procesul de cracare termică este un proces complex de scindare și sinteză. Reacțiile care se produc în decursul cracării pot fi împărțite în următoarele grupe :

- reacții de scindare a moleculelor, cu ruperea legăturii C - C ;
- reacții de dehidrogenare, desfacerea legăturii C-H;
- reacții de izomerizare;
- reacții de sinteză: polimerizare, ciclizare, condensare.

Reacțiile din primele două grupe sînt endoterme, sînt în general, reacțiile principale; reacțiile din celălalte grupe sînt exoterme și secundare; ele au loc plecînd de la produse formate în cursul reacțiilor primare.

### Cracarea alcanilor.

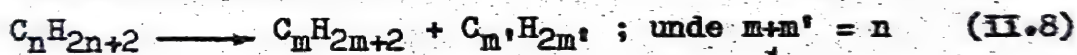
Desfășurarea reacțiilor de scindare și dehidrogenare este condiționată de energia legăturii între atomii de C-C și C-H în diversele tipuri de hidrocarburi existente în masa de reacție (tab. II.8).

Tab. II.8 Energiile de legătură în diversele clase de hidrocarburi.

C-C (alifatic) . . . . .	58,6 Kcal/mol
C=C (olefinic) . . . . .	100,0 Kcal/mol
C-C (aromatic) . . . . .	92,0 Kcal/mol
C-C (catene laterale alifatic pe ciclu aromatic) . . . . .	80,0 Kcal/mol
C-H (alifatic) . . . . .	92,5 Kcal/mol
C-H (aromatic) . . . . .	100,7 Kcal/mol

Se constată că stabilitatea termică a alcanilor este mai mică decât a alchenelor sau a hidrocarburilor aromatice; de asemenea, mai ușor se va produce, prin încălzire, ruperea legăturilor C-C decât C-H, deci mai favorizată este reacția de scindare, decât cea de dehidrogenare.

Scindarea și dehidrogenarea alcanilor se poate prezenta prin formulele generale :



Aplicînd acestor reacții ecuațiile energiilor libere de formare din elemente ale alcanilor și alchenelor (v. partea I-a, anexa 2) se ajunge la următoarele relații :

$$\Delta G_T^0 = 18.940 - 33,8 T, \text{ pentru reacția de cracare } \quad (II.10)$$

$$\Delta G_T^0 = 30.200 - 33,8 T, \text{ pentru reacția de dehidro- } \quad (II.11)$$

genare

Folosind aceste relații, care nu depind de greutatea moleculară pentru alcanii cu mai mult de patru atomi de carbon în moleculă, se observă că la temperaturi mici ambele reacții au energii libere pozitive, deci sînt imposibile din punct de vedere termodinamic. Temperatura la care cracarea devine posibilă este de circa 300°C ( $\Delta G = 0$ , la 270°C) și pentru dehidrogenare la peste 600°C ( $\Delta G = 0$ , la 622°C).

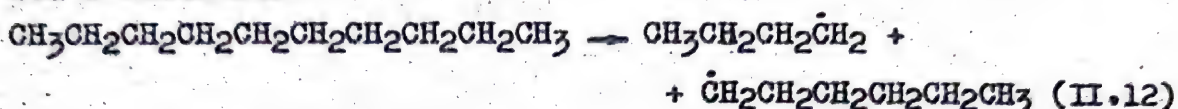
Practic procesul de cracare termică se conduce la temperaturi între 400-650°C, cînd predomină reacțiile de cracare și



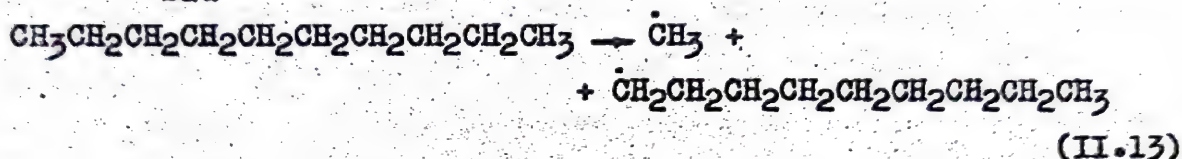


ruperea avînd loc de preferință la mijlocul lanțului între 450-550°C, și la capete, cu eliminare de CH<sub>4</sub>, la temperaturi mai mari.

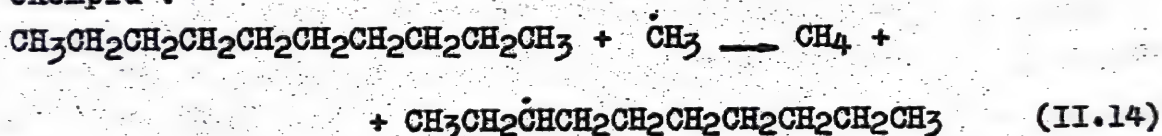
Asupra mecanismului reacției de cracare a alcanilor s-au emis mai multe ipoteze; în prezent, se consideră că procesul decurge printr-o reacție radicalică înlanțuită, legătura C-C rupîndu-se homolitic cu formarea a doi radicali. De exemplu: cracarea n-decanului :



sau

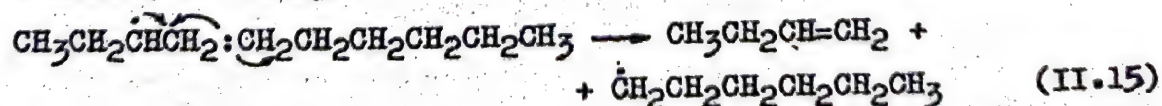


Un radical mic format ( $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ) extrage un atom de hidrogen din molecula de alcan superior, aflat în masa de reacție, spre exemplu :

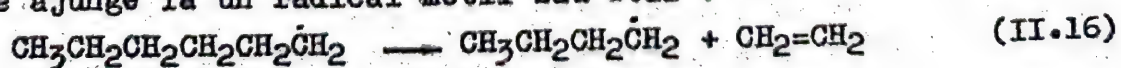


Acest atac poate avea loc la toate pozițiile din moleculă, proporția de diferiți radicali formați fiind guvernată de considerații statistice și de ușurința de rupere a legăturii C-H. După Kossiakov și Rice, la temperatura de 500°C, viteza relativă de captare a unui atom de hidrogen de la un carbon terțiar, secundar sau primar este de 13,4;3,66;1, deci preferențial captarea se va face de la un carbon terțiar, iar în lipsa acestuia de la unul secundar.

Radicalul secundar format se scindează în poziția β față de carbonul radicalic cu formarea unei alchene și a unui nou radical; de exemplu :



Radicalul alchil primar format prin această scindare β sau prin homoliza alcanului (II.12) continuă scindările β pînă se ajunge la un radical metil sau etil :





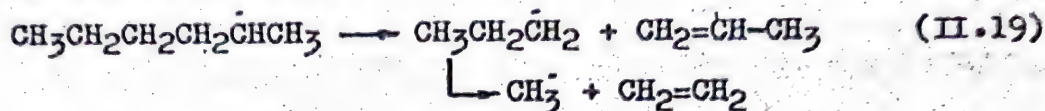




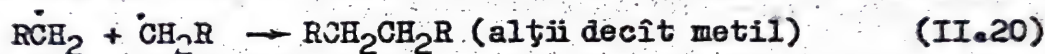
sau se pot produce izomerizări, electronul impar trecînd la un atom de carbon secundar :



iar noul radical format se scindează cu formare de alte alchene:



Radicalii:  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\dot{}$  etc. formați inițiază un nou lanț de reacții sau se încheie lanțul prin cuplare de radicali:

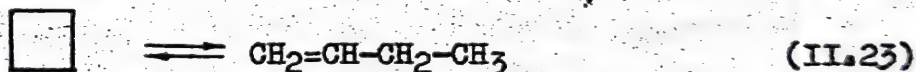


Totodată radicalul etil poate pierde un atom de hidrogen formînd etena :



#### Cracarea cicloalcanilor.

Cicloalcanii se comportă diferit în funcție de condițiile de cracare și de numărul atomilor de carbon din ciclu. Cicloalcanii cu 3-4 atomi de carbon sînt cei mai nestabili, trecînd ușor în olefinele corespunzătoare :



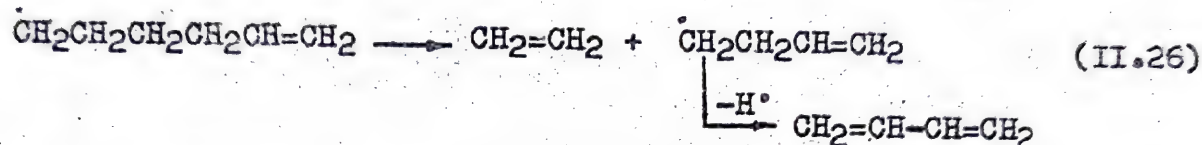
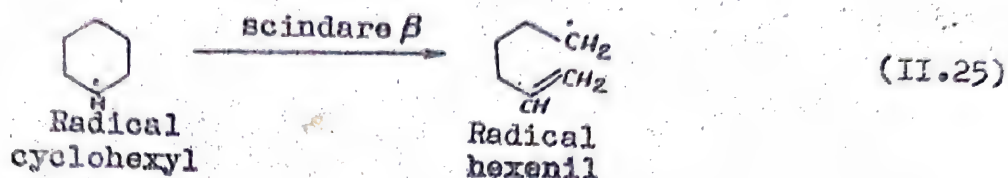
Ciclurile cu 5 atomi de carbon sînt cele mai stabile din punct de vedere termic și din această cauză apar în cantități apreciabile în benzinele de cracare. Ciclurile cu 6 atomi de carbon au o stabilitate termică a ciclului pînă la temperaturi de circa 600°C cînd încep reacțiile de dehidrogenare :



Cînd cicloalcanul are catene laterale, acestea se scindează destul de ușor, la temperaturi peste 450°C, cu formarea unui radical care urmează mecanismul indicat la alcani.

Cracarea cicloalcanilor nu a fost decît parțial studiată și deci nu este bine cunoscută. Totuși s-a stabilit că materiile prime care conțin un procent ridicat de cicloalcani dau un randa-

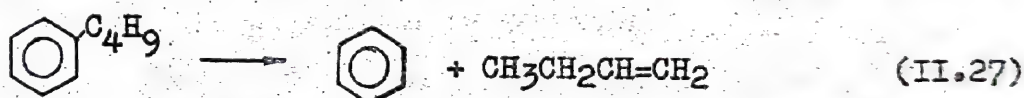
mant redus în etenă și mai mare de butadienă, decât în cazul unei materii prime care conține un procent mare de alcani. Aceasta a condus la presupunerea următorului mecanism :



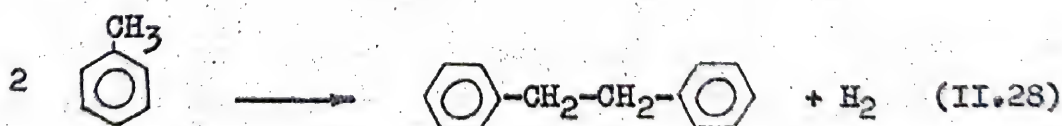
### Cracarea hidrocarburilor aromatice.

Hidrocarburile aromatice au stabilitatea termică cea mai mare; nucleul benzenic nu este capabil să se scindeze; din contra se caracterizează prin reacții de condensare, iar ca rezultat al unei condensări înaintate se formează cocsul.

Dacă hidrocarburile aromatice sînt alchilate, pierd catenele laterale cu atît mai ușor cu cît acestea sînt mai lungi :

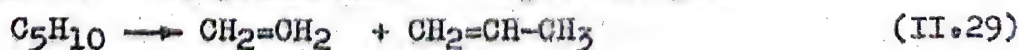


Grupele metil și etil sînt cele mai legate de nucleu; în cazul hidrocarburilor aromatice metilate, condensarea se face prin intermediul grupării metil; spre exemplu toluenul trece în dibenzil :

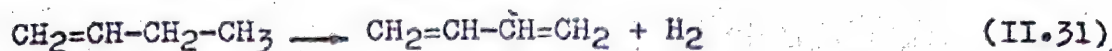


### Cracarea alchenelor.

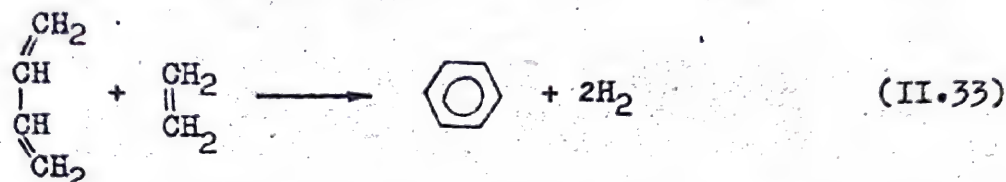
Alchenele formate în timpul procesului de cracare, la rîndul lor, în funcție de condițiile de temperatură, presiune și durata de încălzire (timp de contact) se pot scinda în alchene cu masă moleculară mai mică sau în alcadiene și metan, dehidrogena sau polimeriza ; spre exemplu :



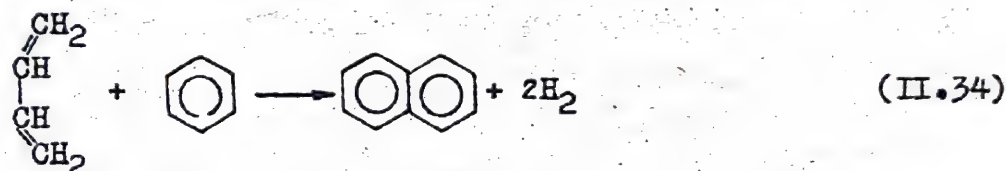




De asemenea, alchanele pot condensa cu alcadienele cu formare de hidrocarburi aromatice; de exemplu din etenă și butadienă se formează benzen :



sau din butadienă și benzen se poate forma naftalina :



Deci, reacțiile termice ale alchenelor contribuie în mare măsură la formarea cocsului și influențează mult compoziția produselor obținute.

Factorii care influențează procesul de cracare sînt : calitatea materiei prime, temperatura, presiunea și timpul de contact.

a) Calitatea materiei prime și compoziția chimică a acesteia influențează mult calitatea și cantitatea produselor obținute. Astfel cu cît produsul folosit la cracare este mai greu cu atît el se crachează mai ușor și conduce la o cantitate mai mare de benzină.

Dar totodată și reacțiile de polimerizare și de condensare decurg mai ușor, prin urmare la cracarea păcurii se formează o cantitate mai mare de cocs decît la cracarea motorinei sau lampantului (tab. II.9).

Tab. II.9. Randamente medii la cracarea termică.

Materie primă	Gr. specifică	Benzină, %	Cocs, %
Motorină	0,833	29,7	0,01
Păcură parafinoasă	0,906	31,4	5,07

Complexitatea procesului de cracare și neomogenitatea com-

ponentelor care există în materia primă și în cea care se formează a făcut ca în tehnică, adîncirea procesului de cracare termică să fie îngrădit de doi factori: începutul descompunerii benzinei și începutul formării cocsului. În general, cracarea este condusă pînă la începutul formării cocsului (0,1%). Produsul rezultat este separat apoi în fracțiuni : gaze, benzină, fracțiuni intermediare și reziduu. Fracțiunile intermediare sînt amestecate cu materia primă și recirculate.

b) Temperatura. Creșterea temperaturii adîncește procesul de cracare termică și mărește numărul reacțiilor posibile.

Cu cît temperatura va fi mai ridicată cu atît benzinele vor fi mai bogate în hidrocarburi ciclice și mai sărace în alchene, dar totodată se va mări randamentul de gaze și cocs în dauna produselor de tipul benzinei.

c) Presiunea influențează transmiterea uniformă a căldurii în mediul de reacție. Presiunea ridicată mărește randamentul în produse lichide și micșorează procentul de gaze; de asemenea, presiunea ridicată favorizează reacțiile de condensare, polimerizare, alchilare.

d) Timpul de contact a materiei prime în spațiile încălzite are o influență deosebit de importantă. La temperaturi mijlocii creșterea duratei de contact mărește adîncimea procesului de cracare și crește randamentul de benzină pînă la o anumită valoare, după care începe să scadă; la temperaturi ridicate creșterea duratei de contact mărește procentul de gaze și reziduuri.

Deci alegerea condițiilor desfășurării procesului de cracare va depinde de compoziția materiei prime și de scopul în care se conduce procesul respectiv.

După faza în care are loc procesul de cracare, în practică se utilizează două tipuri de metode:

1) Cracarea în fază lichidă sau mixtă, la temperaturi de 460-540°C și presiuni de 15-30 at.

2) Cracarea în fază de vapori, la temperaturi de 600-640°C și la presiuni de 0,5-2 at.

Ca exemplu de instalație industrială, în fig. II.4 se prezintă schema unei instalații de cracare termică a păcurii, după procedeul în fază mixtă, cu cracare separată a fracțiunilor grele și ușoare (procedeul Winkler-Koch).



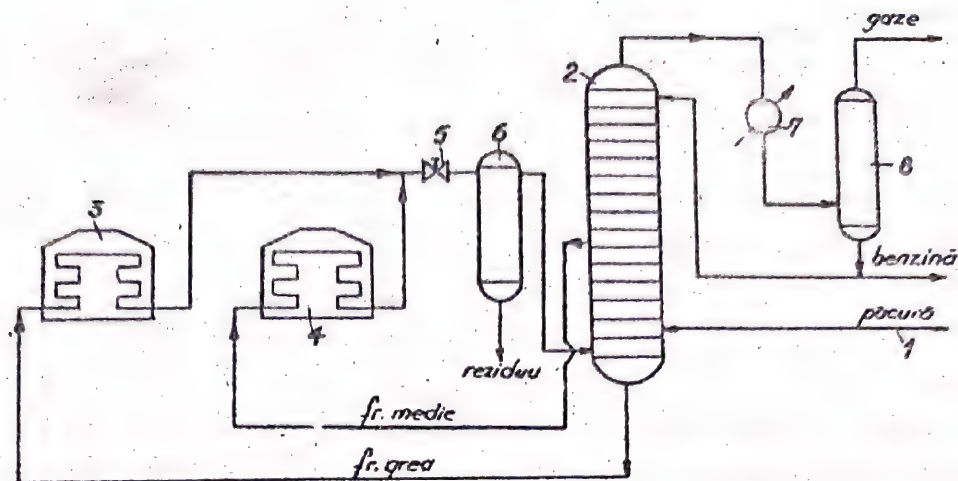


Fig. II.4 Schema de cracare termică a păcurii.

Cu ajutorul pompei (1) păcura este introdusă în coloana de rectificare (2) în care intră și vaporii rezultați de la camera de detentă (6). Are loc un schimb de căldură, care duce la condensarea fracțiunilor mai grele din vaporii și la evaporarea fracțiunilor mai ușoare, conținute încă în materia primă. Din coloana (2) se elimină pe la bază fracțiunea grea, care este încălzită în cuptorul tubular (3) până la  $470-480^{\circ}\text{C}$  și pe la mijlocul coloanei, fracțiunea medie care trecând prin cuptorul tubular (4) ajunge la o temperatură de  $500-510^{\circ}\text{C}$ ; presiunea în ambele cuptoare fiind de 60-70 at. Amestecul de produse format în urma încălzirii, trece prin ventilul (5) în camera de detentă (vaporizare). Aici, datorită reducerii presiunii se separă produsele gazoase și în stare de vaporii care sînt trecute la coloana de fracționare (2), de reziduul lichid, care se elimină pe la partea inferioară a camerei de detentă.

Amestecul de gaze și vaporii de benzină, care se separă pe la vîrfurile coloanei de rectificare sînt condensați(?) și trecuți în separatorul (8); o parte din benzina formată este reîntoarsă în coloană sub formă de reflux.

Randamentele în produse obținute este de 30-35 % benzină, 10-15 % gaze și 50-55 % reziduul de cracare.

Benzina obținută prin cracarea termică are o cifră octanică mai mare decât cea obținută prin distilarea primară (CO=60-75), însă datorită prezenței hidrocarburilor olefinice conținute are o stabilitate mai redusă.

Gazele, fiind formate dintr-un amestec de hidrocarburi saturate și nesaturate ( $C_1-C_5$ ) sînt folosite în industria petrochimică, iar rezidul rezultat este utilizat drept combustibil.

Procesul de cracare termică fiind depășit, în prezent, în unele rafinării vechile instalații sînt transformate treptat în instalații de reducerea viscozității sau de cocsare.

#### II.4.5 Reducerea de viscozitate.

Este o variantă a cracării termice care are drept scop obținerea de combustibili cu viscozitate mică sau materii prime pentru cracarea catalitică și hidrocracare plecînd de la fracțiuni petroliere grele, cu viscozitate mare. De exemplu, dintr-o păcură cu viscozitatea de 140 cSt (la 98,9°C) se poate obține circa 75-90 % combustibil cu viscozitate de 45 cSt. În afară de aceasta, se mai pot obține 0,5-6 % gaze, 3-12 % benzină și 5-7 % motorină.

Ruperea de viscozitate se conduce în condiții de reacție moderate: 460-510°C și 5-20 at, folosind aceleași instalații ca și cracarea termică.

#### II.4.6 Cocsarea.

Reprezintă un proces de cracare care urmărește obținerea de cantități maxime de distilate medii și grele, utilizate ca materii prime pentru cracarea catalitică sau drept combustibil și a unei cantități apreciabile de cocs, folosit fie la fabricarea electrozilor, fie drept combustibil, în funcție de conținutul în sulf și săruri ale materiei prime.

Materia primă utilizată este, în special, păcura de distilare în vid care are densitatea peste 1 și o cifră de cocs de minim 25 %.

În prezent, în practică se utilizează două tipuri de instalații de cocsare și anume : cocsare întîrziată și în strat fluidizat.

În instalațiile de cocsare întîrziată (fig. II.5) materia primă încălzită în cuptorul tubular (1) se introduce în coloana



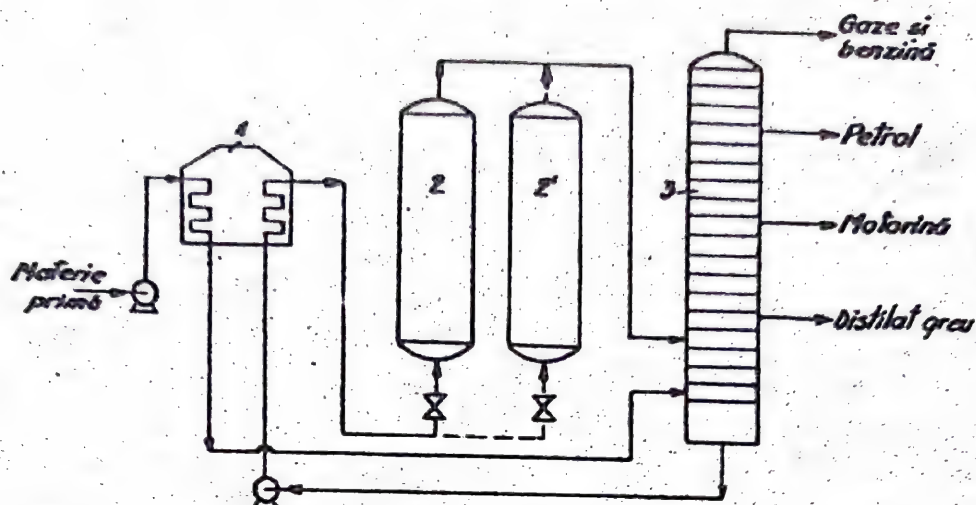


Fig. II.5 Schema tehnologică a unei instalații de cocsare întârziată.

de rectificare unde întâlnind în contra curent vaporii care vin de la camerele de cocs (2) are loc condensarea fracțiunilor mai grele conținute în vaporii și vaporizarea urmelor de motorină conținute în materia primă.

Amestecul de la baza coloanei (3) este trecut din nou prin țevile cuptorului tubular (1) de unde, cu o temperatură de circa  $500^{\circ}\text{C}$  și o presiune de 1-3 at, este introdusă în camera de cocsare (2), unde se menține o temperatură de  $430-480^{\circ}\text{C}$ . Raportul dintre materialul recirculat și materia primă fiind menținut, în mod curent, între 1,1 - 1,5.

În camera de cocsare (2), datorită detentei o parte din material se evaporă și este trecut la coloana de rectificare, iar materialul lichid, datorită timpului îndelungat de ședere, pe lângă reacțiile de cracare suferă în mare măsură și reacții de condensare, cu formare de cocs, care se depune pe pereți. După o anumită perioadă (aproximativ 24 ore) camera de cocsare (2) se umple și este trecută la descărcare, iar fluxul din cuptor se trimite în camera (2').

După izolare, camera (2') se stripează cu abur, se răcește cu apă și cocsul se îndepărtează prin tăiere cu jet de apă. Camerele de cocsare (2) și (2') lucrează în mod alternativ. Instalațiile de cocsare în strat fluidizat prezintă avantajul

unei evacuări continue a cocsului. Modul de funcționare al acestor instalații este următorul : Materia primă preîncălzită este introdusă într-un reactor, purtătorul de căldură fiind format din particule de cocs menținute în strat fluidizat. Prin procesul de cocsare se formează un amestec de gaze și vapori care este eliminat pe la partea superioară a reactorului și trecut la coloana de rectificare și cocs care se depune pe particulele deja existente în reactor, mărinđ diametrul și deci greutatea acestora. Particulele de cocs, care cad din stratul fluidizat, sînt trecute în generator unde are loc arderea unei cantități (6-7 %) corespunzătoare eliberării necesarului de căldură care să satisfacă bilanțul termic reactor-regenerator (în reactor se menține o temperatură de 490-550°C, iar în regenerator de 700°C).

Din regenerator, în mod continuu se evacuează cantitatea de cocs corespunzătoare dintre cocsul produs în reactor și cel ars în regenerator.

Randamentul în produse rezultate la cocsare depinde de natura materiei prime și de condițiile de lucru, în general fiind de: circa 10 % gaze, 8-18 % benzină, 40-65 % petrol și motorină, 12-40 % cocs. Comparativ cu cocsarea întîrziată, la cocsarea în strat fluidizat randamentul de cocs și de benzină este mai mic.

Benzinele obținute au un caracter nesaturat și o cifră octanică (CO/M) de 59-65; după ce sînt supuse operației de rafinare (hidrofinare) sînt folosite ca materie primă în reformarea catalitică.

Distilatele medii, după desulfurare, sînt folosite în amestec pentru fabricarea combustibililor de focar.

Cocsul obținut, are un conținut de materii volatile între 3-12 % în greutate. În cazul în care poate fi utilizat la fabricarea electrozilor, acesta se supune calcinării, la 1200°C, pentru a reduce conținutul de materii volatile sub 0,5 % și pentru formarea unei structuri grafitice.



#### II.4.7. Cracarea catalitică.

Procesul de cracare catalitică, introdus în tehnică în 1936, are avantaje superioare față de cracarea termică atât în ceea ce privește randamentul, cât și calitatea benzinei obținute. Benzina de cracare catalitică are o cifră octanică mai mare ( $CO/M = 78-85$ ), conține mai multe hidrocarburi aromatice provenite din dehidrogenarea și ciclizarea hidrocarburilor parafinice, mai multe izoparafine provenite din izomerizarea și respectiv hidrogenarea hidrocarburilor olefinice și mai puține olefine, deci este mai stabilă. Totodată, se obțin gaze cu un conținut ridicat de hidrocarburi  $C_3$  și  $C_4$  care sînt materii prime de bază în sinteza organică. Din aceste cauze, acest proces reprezintă actualmente peste 50% din capacitatea mondială de prelucrare a țițeiului.

##### II.4.7.1. Mecanismul de reacție.

Cracarea catalitică este un proces de cataliză eterogenă, care se petrece între o fază gazoasă (materia primă sub formă de vapori) și o fază solidă (catalizatorul).

Reacțiile care au loc sînt cele indicate la cracarea termică, la care se adaugă reacții de izomerizare, de ciclizare și de transfer de hidrogen.

Dintre catalizatorii cercetați, singurii utilizați în prezent în industrie, sînt aluminosilicații; aceștia conțin oxizi de siliciu și de aluminiu care formează o rețea de tetraedrii  $(SiO_4)^{-4}$  și  $(AlO_4)^{-5}$  uniți prin punți de oxigen. Sarcina negativă excedentară a tetraedrilor de aluminiu este compensată prin prezența protonilor, care dau și caracterul acid al catalizatorului (fig.II.6).

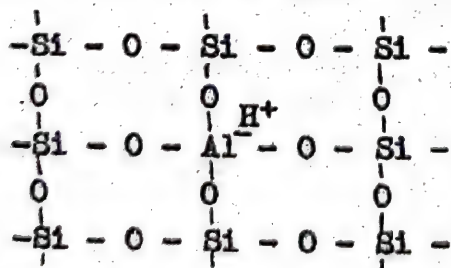
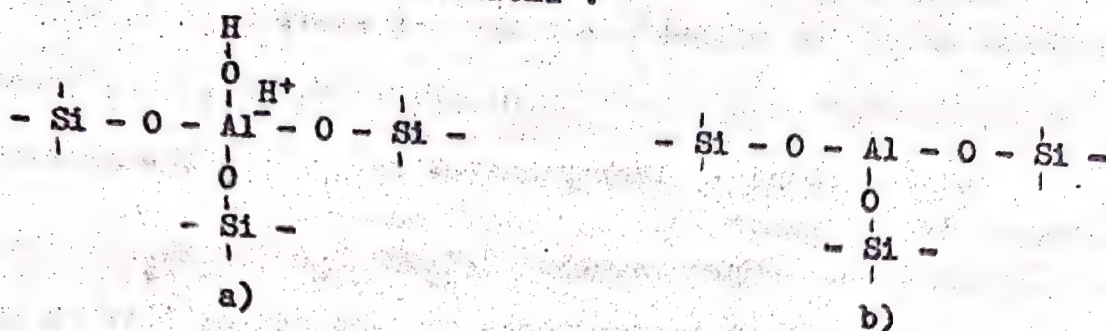


Fig.II.6 Porțiune din rețeaua aluminosilicatului

La suprafața unui astfel de catalizator se consideră că pot exista centri activi de tip Brønsted (a), care prin eliminare de apă trec în centri activi Lewis (b) care au tendința pronunțată de a-și completa sfera de coordinație prin capta-

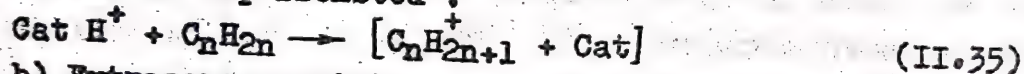
rea ionilor donatori de electroni :



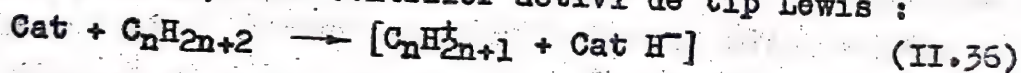
Numărul centrilor Brönsted și Lewis depinde de temperatura de activare a catalizatorilor și de natura cationilor prezenți.

Datorită prezenței catalizatorului, în cracarea catalitică mecanismul de reacție este complet diferit de cel indicat la cracarea termică, fiind bazat pe formarea ionilor carboniu. La suprafața acestuia se consideră că, aceștia pot să apară în două moduri în funcție de natura hidrocarburii din masa de reacție și al centrului activ al catalizatorului :

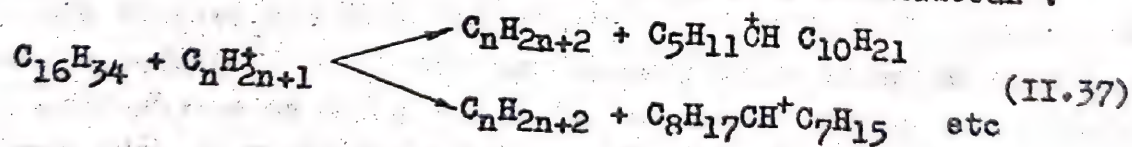
a) Cedarea protonului unei hidrocarburi nesaturate de centru activ de tip Brönsted :



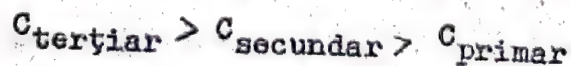
b) Extragerea unui ion de hidrură dintr-o hidrocarbură saturată prin acțiunea centrilor activi de tip Lewis :



Ionul carboniu format, inițiază un lanț de reacții ionice prin captarea unui ion de hidrură de la alcanii conținuți în masa de reacție, cu formarea unui ion carboniu secundar. Spre exemplificare se consideră molecula de n-hexadecan :



Formarea cu precădere a ionilor carboniu secundari este justificată atât prin considerații statistice (în exemplul luat, molecula de  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , există 28 hidrogeni metilenici și numai 6 hidrogeni metil) cât și de considerații energetice : ionii carboniu terțiari și secundari fiind mai stabili decât cei primari :

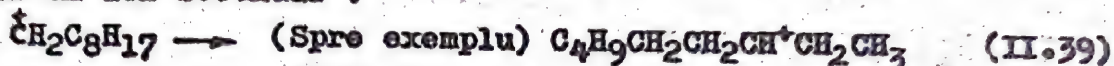




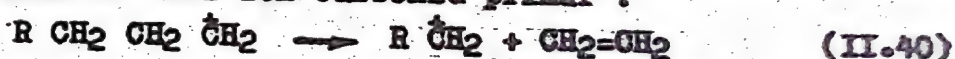
Ionul carboniu format se scindează în poziția  $\beta$  dînd o alchenă și un ion carboniu mai mic; de exemplu :



Ionul carboniu primar rezultat este rapid izomerizat într-un ion secundar :



Se constată că izomerizarea are loc concomitent cu scindarea, întrucît energia necesară scindării corespunde cu aceea a formării unui ion secundar și a alchenei. Alchena cea mai mică care poate fi formată prin scindarea  $\beta$ , în continuare, a ionului carboniu secundar este propena întrucît formarea etenei necesită scindarea unui ion carboniu primar :



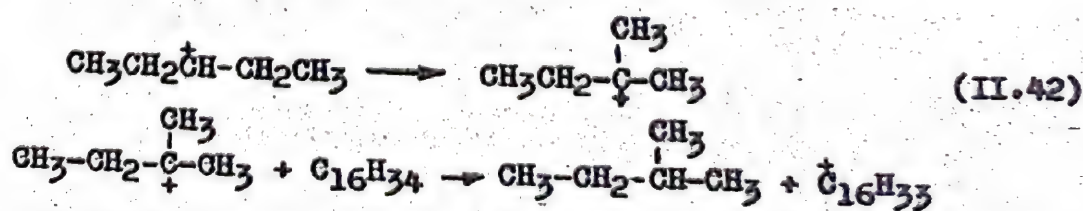
Aceste considerente explică existența cantităților mai mici de etenă din gazele de cracare catalitică, comparativ cu cele de la cracarea termică.

Intrucît din considerente energetice nu este posibilă nici scindarea ionilor carboniu secundari pînă la formare de ioni carboniu metil sau etil, rezultă că reacția înlăntuită are ca rezultat formarea unui ion carboniu care conține trei sau mai mulți atomi de carbon.

Acesta poate extrage un ion de hidrură dintr-o nouă moleculă de hidrocarbură și astfel procesul continuă, spre exemplu :



Totodată trebuie menționat că ionii de carboniu manifestă o puternică tendință de izomerizare, după cum rezultă din căldurile de izomerizare (tab.II.10) așa că ionii carboniu secundari care conțin patru sau mai mulți atomi de carbon tind să se transforme în ioni terțiari și deci alcanii formați vor fi în majoritate cu catene ramificate :



În felul acesta se explică proporția mai mare de izoalcani din benzinele de cracare catalitică decît în cele de cra-



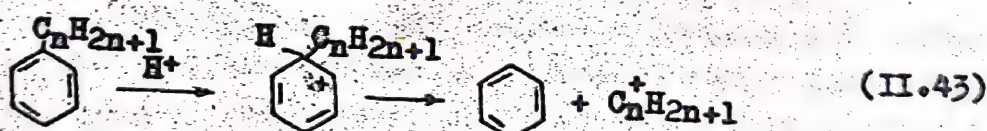
care termică și deci cifra octanică ridicată a acestora.

Tab.II.10 Entalpiile de reacție pentru izomerizarea unor ioni carboniu.

Reacția de izomerizare	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , Kcal/mol
$n-C_4H_9^+ \rightarrow \text{sec. } C_4H_9^+$	- 26,0
$n-C_4H_9^+ \rightarrow \text{terț. } C_4H_9^+$	- 36,5
$n-C_4H_9^+ \rightarrow \text{izo- } C_4H_9^+$	- 6,5
$\text{izo- } C_4H_9^+ \rightarrow \text{terț. } C_4H_9^+$	- 30,0
$n-C_5H_{11}^+ \rightarrow \text{sec. } C_5H_{11}^+$	- 25,0
$n-C_5H_{11}^+ \rightarrow \text{terț. } C_5H_{11}^+$	- 39,0
$n-C_5H_{11}^+ \rightarrow \text{izo- } C_5H_{11}^+$	- 4,5

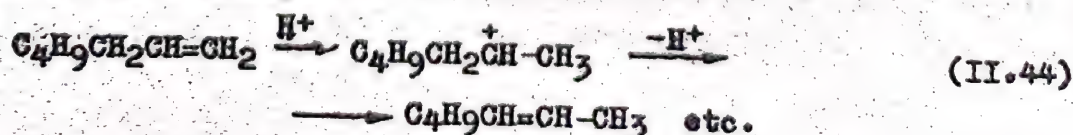
Cracarea cicloalcanilor este mai complicată și nu este bine caracterizată până în prezent; se presupune că ruperea heterolitică a legăturii C-C poate avea loc atât în catena laterală, cât și în nucleu.

Hidrocarburile aromatice alchilate cu doi sau mai mulți atomi de carbon în catena laterală suferă ușor cracarea rezultând :



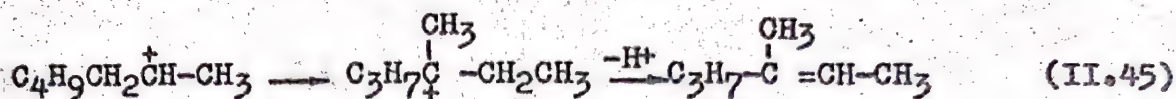
Nucleul aromatic este neafectat sub condițiile de reacție; el se poate policondensa, conducând în final la formare de cocs.

Reacții secundare. Alchenele formate în decursul procesului de cracare sau existente în materia primă pot suferi diferite reacții. Astfel, prin captarea unui proton de la catalizator poate avea loc formarea unui ion carboniu care va suferi succesiunea de reacții, după cum s-a arătat mai sus. De asemenea, este posibilă migrarea unei duble legături spre centrul catenei; spre exemplu :



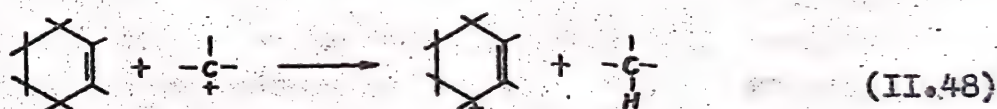


sau izomerizarea catenei ionului carboniu rezultind izo-alchene:

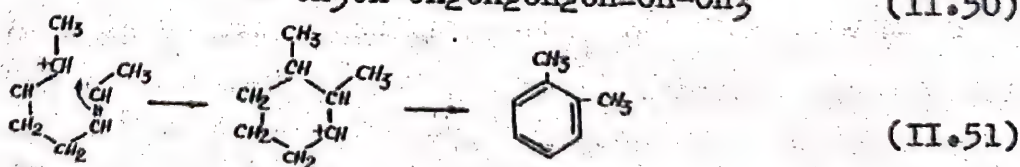
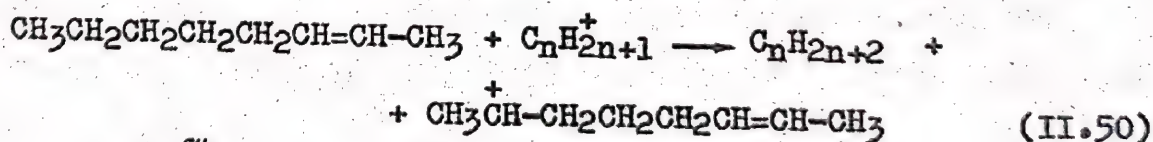


Aceste reacții sînt de dorit întrucît conduc la creșterea cifrei octanice a benzinei.

O serie de specii pot suferi dehidrogenare prin reacții de transfer de hidrogen. Astfel, ciclohexanul și omologii săi sînt transformați în hidrocarburi aromatice printr-o serie de reacții de forma :



S-a observat, de asemenea, formarea de hidrocarburi aromatice din compuși cu catenă liniară. Un mecanism posibil prin care aceasta are loc este ciclizarea unui ion carboniu alchil, urmată de reacții de transfer de hidrogen :



#### II.4.7.2. Factorii procesului de cracare catalitică.

Factorii care influențează randamentul și calitatea produselor rezultate la cracarea catalitică sînt: calitatea materiei prime, natura catalizatorului, raportul lor, timpul de contact,

temperatura și presiunea.

Materia primă pentru cracarea catalitică poate fi, în mod principal, orice fracțiune de țiței cu temperatura de distilare superioară benzinei. Limitările care intervin, rezultă fie din utilizări mai importante pe care le au unele fracțiuni în alte scopuri, fie din neeconomicitatea cracării catalitice a acelor fracțiuni care conduc la depuneri mari de cocs pe catalizator și la otrăvirea acestora cu metale grele.

Astfel, considerațiile economice dictate de dezvoltarea utilizării motoarelor Diesel, care folosesc drept carburant petrolul și motorina, au impus folosirea din ce în ce mai redusă a acestor produse, deși inițial reprezentau singurile materii prime. În prezent, principalele rezerve de materii prime sînt :

- fracțiunile de ulei total de la distilarea în vid a păcurii;
- distilatele medii și grele rezultate în procesele de cracare termică, reducerea viscozității, cocsare și cracare catalitică;
- produsele secundare rezultate prin deparafinarea uleiurilor și a motorinelor.

Limitele de distilare ale materiei prime afectează atât conversia cît și calitatea benzinei; la creșterea temperaturii medii de fierbere crește gradul de conversie dar și conținutul de hidrocarburi nesaturate în benzină și gaze.

În general, materiile prime cu un conținut ridicat de cicloalcani și hidrocarburi aromatice dau benzine cu cifre octanice mai mari.

De asemenea, impuritățile din materia primă afectează direct distribuția și calitatea fracțiunilor, întrucît prezența sulfurii poate conduce la modificarea compoziției catalizatorului (în special în cazul celor naturali care conțin ceva mai mult fier), iar metalele (V, Ni, Cu, Te) se acumulează pe suprafața catalizatorilor și produc dezactivarea ireversibilă a acestora. Otrăvirea cu metale duce la micșorarea gradului de conversie, mărirea ordinului de nesaturare al produselor și la scăderea cifrei octanice a benzinei, de aceea în unele cazuri se aplică pretratarea materiei prime prin hidrofinare.



b) Catalizatorii folosiți în cracarea catalitică sînt aluminosilicați naturali sau sintetici, sub formă amorfă sau cristalină.

Dintre aluminosilicații naturali cei mai folosiți sînt argilele bentonitice (montmorilonitul), unele caolinuri și haloisitul, care în prealabil sînt activate prin tratare cu acid mineral (sol. 5-15%) pentru levigarea ionilor de metal alcalin și înlocuirea lor cu protoni, urmată de spălare cu apă și calcinare la 350-450°C.

Aluminosilicații sintetici se obțin prin coprecipitarea soluțiilor de aluminat de sodiu cu silicat de sodiu, magneziu sau zirconiu; spre exemplu :



Gelul format se filtrează, se spală cu apă, se usucă la 150°C și se activează prin încălzire la temperatura de lucru din reactor. În practică, se folosesc două tipuri de catalizatori : cu 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și cu 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ultimul este mai stabil și conduce la randamente mai mari de benzină.

În ultimul timp, au început să fie utilizați, din ce în ce mai mult, zeoliții cu proprietăți de site moleculare.

Primele cercetări în acest domeniu, au arătat că zeoliții cu cationi de sodiu nu prezintă selectivitate catalitică, însă prin înlocuirea sodiului cu amoniu, calciu, magneziu sau elemente din seria pământurilor rare se produc modificări care duc la o activitate intensă. Se folosesc, în acest scop, site moleculare de tip Faujasit, cu diametrul porilor de 13-14 Å, cu un raport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,5:1 (site tip X) și cu raport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5:1 (site tip Y).

Deși sitele moleculare sînt mai scumpe decît celelalte tipuri de catalizatori, utilizarea lor este indicată întrucît prezintă o serie de avantaje :

- măresc gradul de conversie al materiei prime;
- conduc la randamente mai mari de benzină;
- măresc fracția  $\text{C}_4$  din gaze (tab. II.11).

Din cauza depunerii cocsului selectivitatea catalizatorului scade și deci acțiune numai pentru o perioadă scurtă de timp, 10-15 minute, după care trebuie să fie regenerați. Regenerarea se realizează prin tratare cu aer și vapori de

apă, temperatura maximă admisă fiind de 550°C, deoarece la temperaturi mai ridicate se produc transformări în structura aluminosilicaților care conduc la pierderea activității.

Tab. II.11 Efectul acțiunii catalizatorului asupra cracării unei motorine grele ( $D_{20} = 0,9$ ), la  $t = 480^\circ\text{C}$ , recirculare 66% față de materia primă proaspătă.

Produse obținute	Unit.de măsură	Catalizator	
		Aluminosilicat amorf cu 25% $\text{Al}_2\text{O}_3$	50% aluminosilicat cu 25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 50% sită moleculară
Conversie	% vol.	65,6	73,0
$\text{H}_2 + \text{C}_1 + \text{C}_2$	%,greut.	7,3	7,4
Propan	%,vol.	6,2	5,5
Propenă	"	3,0	2,9
n-Butan	"	1,1	1,5
i-Butan	"	4,8	6,6
Butene	"	6,7	7,8
Benzină ușoară ( $\text{C}_5$ )	"	50,5	55,4
Motorină ușoară	"	24,0	16,5
Ulei decantat	"	10,5	10,5
Cocs	%,greut.	7,3	7,4
Caracteristicile benzinei :			
CO/R	-	92,4	91,2
CO/R + 0,8 ml/l TEP	-	97,3	97,3

Catalizatorii pe bază de site moleculare sînt mai avantajați și din acest punct de vedere, întrucît fiind mai stabili pot fi supuși unui ciclu mai mare de regenerări (timpul de funcționare la catalizatori naturali este de 3-6 luni, iar la cei sintetici 6-12 luni).

c) Cantitatea de catalizator care se contactează cu o anumită cantitate de materie primă, exprimată prin raportul C/U influențează în special adîncimea de cracare și depinde atît de debitul de alimentare cît și de debitul de circulație a catalizatorului prin instalație. În general se lucrea-



ză cu un raport C/U de 1,8-6,5 în instalațiile de cracare cu catalizator mobil și de 7-14 în cele cu strat fluidizat.

d) Timpul de contact dintre materia primă și catalizator, respectiv viteza volumetrică, exprimată prin raportul :

volumul materiei prime/volumul catalizatorului. oră  
variază între 0,1-10 l/lh (mai frecvent 0,6-2,5 l/l.h). Materii prime ușoare se prelucreează, de obicei, la viteze volumetrice mici (0,6-1,2) iar cele grele la viteze mari (1,2-2,5), valoarea optimă depinzând de natura chimică a materiei prime și de activitatea catalizatorului.

Mărirea vitezei volumetrice micșorează randamentul în gaze, benzină și cocs.

Raportul C/U și viteza volumetrică sînt legați prin următoarea expresie :

$$S = \frac{\text{raport C/U}}{\text{viteza de volum}} \quad (\text{II.52})$$

unde S este denumit factor de severitate.

e) Temperatura influențează asupra procesului de cracare catalitică prin gradul și viteza de transformare a hidrocarburilor. Ridicarea temperaturii mărește gradul de conversie al materiei prime, crește conținutul de gaze, benzină și cocs în dauna distilatelor medii, mărește cifra octanică a benzinei însă îi micșorează susceptibilitatea la etilare (tab. II.12).

Tab. II.12 Influența temperaturii în procesul de cracare catalitică a unei motorine din țitei de Texas; viteza de volum: 1,0 vol/vol.h, raport catalizator/materie primă = 1,5.

Caracteristici	Temperatura de reacție, °C	
	450	520
Conversie, % greut.	47,4	70,2
H <sub>2</sub> + C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	1,5	9,9
Fracțiunea C <sub>3</sub>	3,7	7,9
Fracțiunea C <sub>4</sub>	7,5	9,5
Benzină (C <sub>5</sub> )	30,7	37,4
Motorină	53,3	28,1
Cocs	3,3	6,6

Caracteristicile benzinei :		
CO/R	91,7	94,4
CO/R + 0,8 ml/l TEP	98,2	98,5

În practica industrială, temperatura de cracare catalitică este inferioară celei de cracare termică, fiind cuprinsă între 480-500°C, când se obțin conversii în jur de 70 %.

f) Presiunea nu are influență hotărîtoare asupra procesului de cracare catalitică; s-a constatat că ridicarea presiunii mărește randamentul în produse lichide și cocs, în dauna produselor gazoase și totodată conduce la scăderea cifrei octanice a benzinei întrucît defavorizează reacțiile de aromatizare.

În practică, se lucrează la presiuni cu puțin superioare celei atmosferice (1,3-2 at) aceasta fiind dictată, în special, de circulația materialelor prin instalație.

#### II.4.7.3. Instalații de cracare catalitică.

După modul de realizare a contactului dintre vaporii de materie primă și catalizator, în industrie s-au utilizat trei tipuri de instalații :

a) Instalații cu catalizator în strat fix (procedeul Haurdy - 1936); în prezent nu mai sînt utilizate întrucît prezintă probleme dificile prin schimbarea permanentă a regimului în același aparat, datorită succesiunii la intervale scurte a reacției și regenerării catalizatorului.

b) Instalațiile cu catalizator mobil (procedeul Termofo) folosesc catalizatorul sub formă de granule sferice cu diametrul de 0,2-2 mm. Procedeul se caracterizează prin circulația catalizatorului între reactor, unde vine în contact cu vaporii fracțiunii supuse cracării și cuptorul de regenerare, unde se realizează arderea cocsului depus pe suprafața sa într-un curent de aer (fig. II.7).

Aceste instalații folosite și în țara noastră sînt caracterizate prin capacitate mare de producție.

c) Instalații cu catalizator în strat fluidizat (C.C.F.); în 1942 a fost dată în exploatare prima instalație de acest tip, iar actualmente peste 80% din materiile prime prelucrate prin





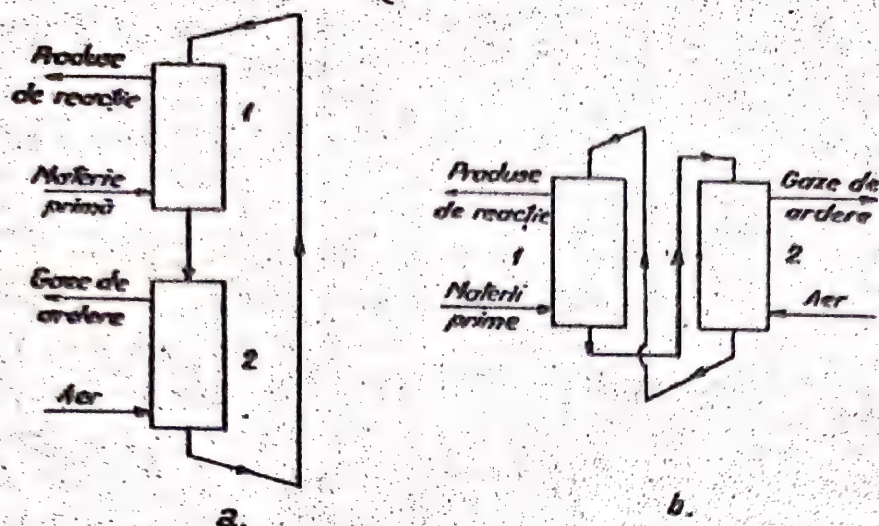


Fig.II.7 Scheme de circulație a catalizatorului în instalațiile cu catalizator mobil (Termofor).

- a. Procedeu Termofor cu o singură ridicare de catalizator;  
 b. Procedeu Termofor cu dublă ridicare de catalizator.  
 1- reactor; 2-regenerator.

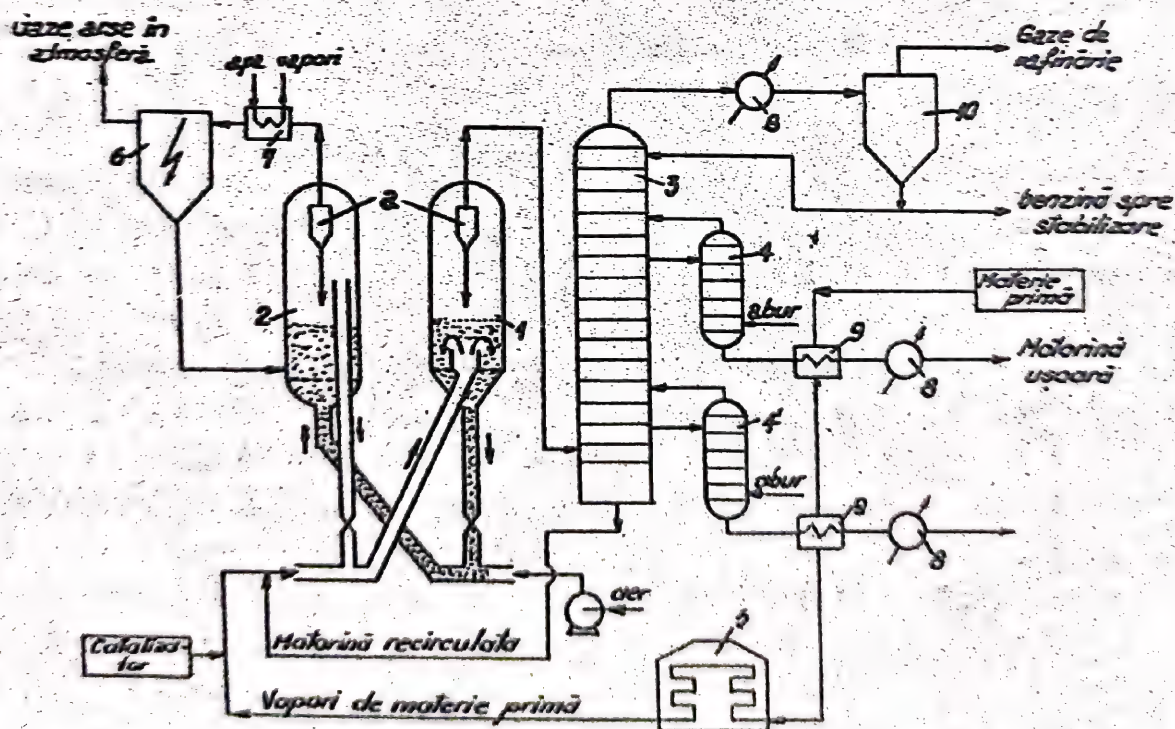


Fig.II.8 Schema unei instalații de cracare catalitică în strat fluidizat model IV.

- 1-reactor; 2-regenerator; 3-coloană de rectificare; 4-stripe-  
 re; 5-cuptor tubular; 6-electrofiltru; 7-vas de utilizare; 8-  
 răcitoare; 9-schimbătoare de căldură; 10-separator; a-ciclone



cracarea catalitică se realizează după această variantă (procedeul model IV; Orthoflow tip C, UOP, Convent, Capstown etc). Procedeele diferă atât prin modul de amplasare a reactorului și regeneratorului, cât și prin modul de circulație al materialelor; spre exemplu: în procedeul model IV, amplasarea reactorului și a regeneratorului se află alăturat (fig. II.8) pe când în procedeele Orthoflow sau UOP sînt suprapuse (fig. II.9).

Procedeul model IV este o variantă adecvată pentru capacități mari de producție, iar procedeul Orthoflow pentru capacități mai mici.

La noi în țară, <sup>la</sup> rafinăria de la Brazi și Pitești au fost construite recent instalații de cracare catalitică în strat fluidizat (model IV).

#### II.4.8. Hidrocracarea.

Reprezintă un procedeu de hidrogenare distructivă care cîștigă o amploare din ce în ce mai mare, pe de o parte datorită necesităților crescînde de combustibil, iar pe de altă parte a surselor mari de hidrogen disponibile de la reformarea catalitică.

În funcție de materia primă și de scopul urmărit prin hidrocracare se pot obține :

- combustibili pentru reactoare;
- benzine;
- uleiuri cu indice de viscozitate înalt;
- combustibil de focar de calitate superioară.

În general, ca materie primă se preferă motorinele de cracare (CT și CG), de rupere de viscozitate, de cocsare etc. De asemenea, hidrocracarea dă posibilitatea utilizării reziduurilor grele sulfuroase, provenite în special din țițeiul din Orientul Mijlociu.

Principalele reacții care au loc în procesul de hidrocracare sînt cele de rupere heterolitică a legăturii C-C și de hidrogenare a radicalilor formați; totodată hidrocarburile aromatice policiclice sînt hidrogenate parțial dînd aromatice inferioare. În afara reacțiilor de hidrocracare propriu-zisă au loc în paralel reacții de hidrofinare (îndepărtarea compușilor cu O<sub>2</sub>, S, N<sub>2</sub> și a metalelor), precum și reacții de izomerizare, hidrodezalchilare și rearanjări de cicluri. Toate reacțiile menționate sînt exoterme ( $\Delta H_{\text{mediu}} = 0,55 \text{ Kcal/dm}^3 \text{N hidrogen}$



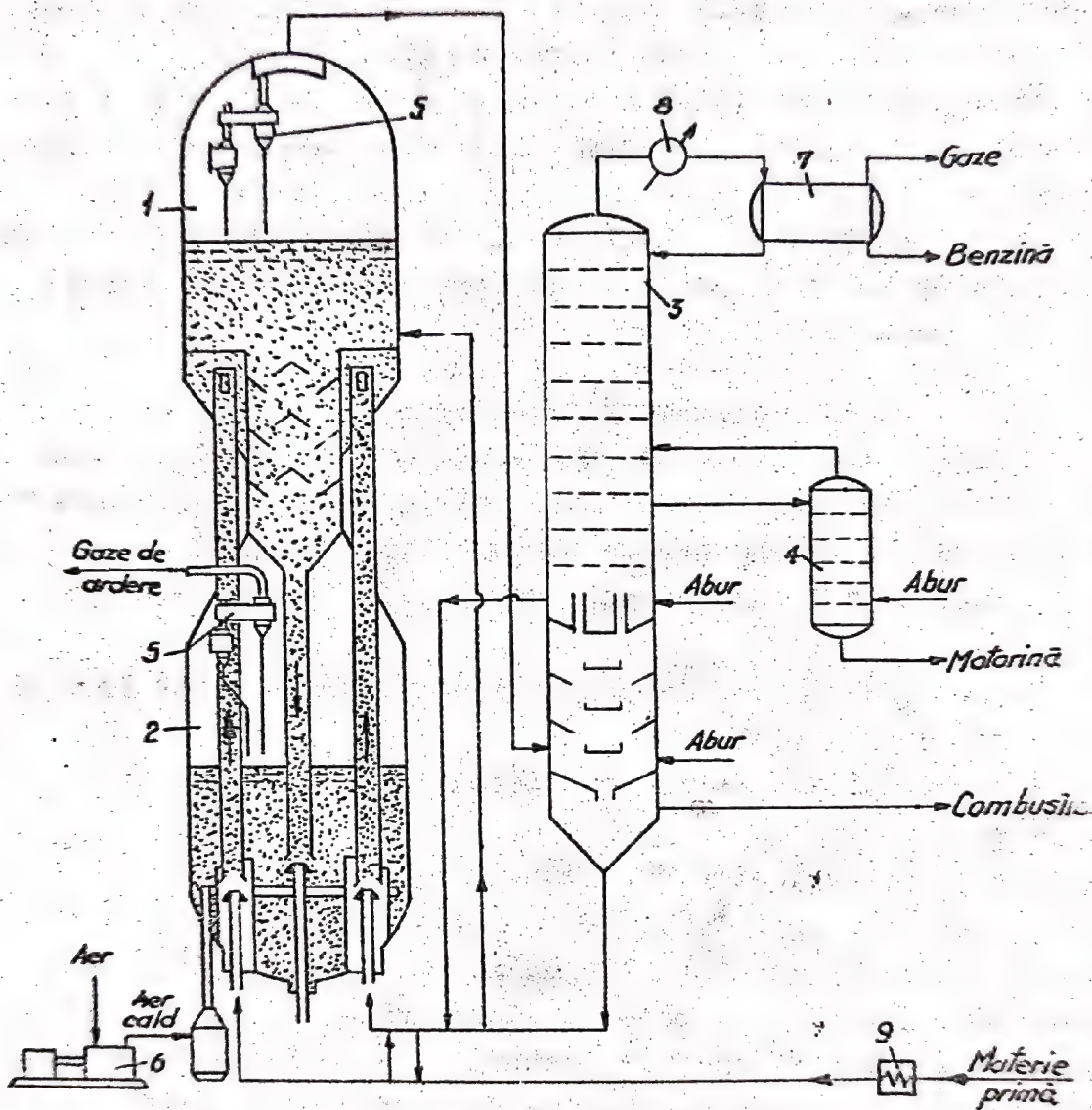


Fig.II.9. Schema instalației de cracare catalitică după procedeul Orthoflow.

1-reactor; 2-regenerator; 3-coloană de rectificare;  
4-striper; 5-cicloane; 6-suflantă; 7-separator; 8-răcitor;  
9-schimbător de căldură.

consumat).

Catalizatorii întrebuințați sînt de tip bifuncțional cracare-hidrogenare; activitatea hidrogenantă este dată de metale, oxizi sau sulfuri de Ni, Co, Mo, W, iar cea de cracare de caracterul acid al suportului:  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , site moleculare.

Intrucît pe catalizatorii indicați reacția de rupere a legăturii C-C are loc cu o viteză mai mică decît cea de izomerizare, în timpul procesului are loc de fapt cracarea unui izomer, fapt care explică procentul ridicat de hidrocarburi ramificate în produsele finale (de exemplu: raportul i/n-butan atinge valori de 3,5 în timp ce echilibrul termodinamic se stabilește la 0,6). În mod analog proporția de metil-ciclopentan și ciclohexan este de pînă la de două ori mai mare decît cea rezultată din echilibrul termodinamic.

Cantitățile minime de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  formate denotă că în condițiile de reacție, viteza reacției de cracare a hidrocarburilor  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  este practic neglijabilă (viteza reacțiilor de cracare crește cu creșterea masei moleculare). Se constată, de asemenea, marea stabilitate a cicloalcanilor.

În practica industrială, procesul de hidrocracare se realizează în instalații prevăzute cu una sau două trepte de reacție, în raport cu produsul final urmărit; astfel, pentru benzine sînt necesare două trepte, iar pentru obținerea de cantități maxime de distilate medii de o singură treaptă. Catalizatorii utilizați sînt diferiți: în prima treaptă se utilizează cei de hidrofinare (molibdat de cobalt), iar în treapta a doua cei de hidrocracare, care sînt mai sensibili la otrăvire dar au o activitate mai mare.

Datorită faptului că hidrocracarea este un proces exoterm, preluarea căldurii este o problemă importantă; în majoritatea instalațiilor aceasta se realizează prin injectare de hidrogen și (sau) hidrocarburi în stratul de catalizator la diferite nivele sau se folosesc reactoare în strat fluidizat, în care are loc o omogenizare a temperaturii. Condițiile de reacție sînt următoarele:  $220-425^\circ\text{C}$ , 30-150 at, consum de  $\text{H}_2$   $100-700 \text{ m}^3 \text{ N}$ , grad de conversie între 60 și 85 % (fig.II.10)

Ca urmare a izomerizării intense ce are loc în procesul de hidrocracare, alcanii  $\text{C}_5$  sînt izomerizați în proporție de 85-95%, iar cei  $\text{C}_6$  la peste 96%, de aceea fracțiunea  $\text{C}_5 - \text{C}_6$  se separă și servește drept component de amestec pentru ben-



zinele octanice.

Fracțiunea de benzină grea avînd un conținut ridicat de izoalcani și de hidrocarburi naftenice (40-60%) reprezintă o excelentă materie primă pentru cracarea catalitică.

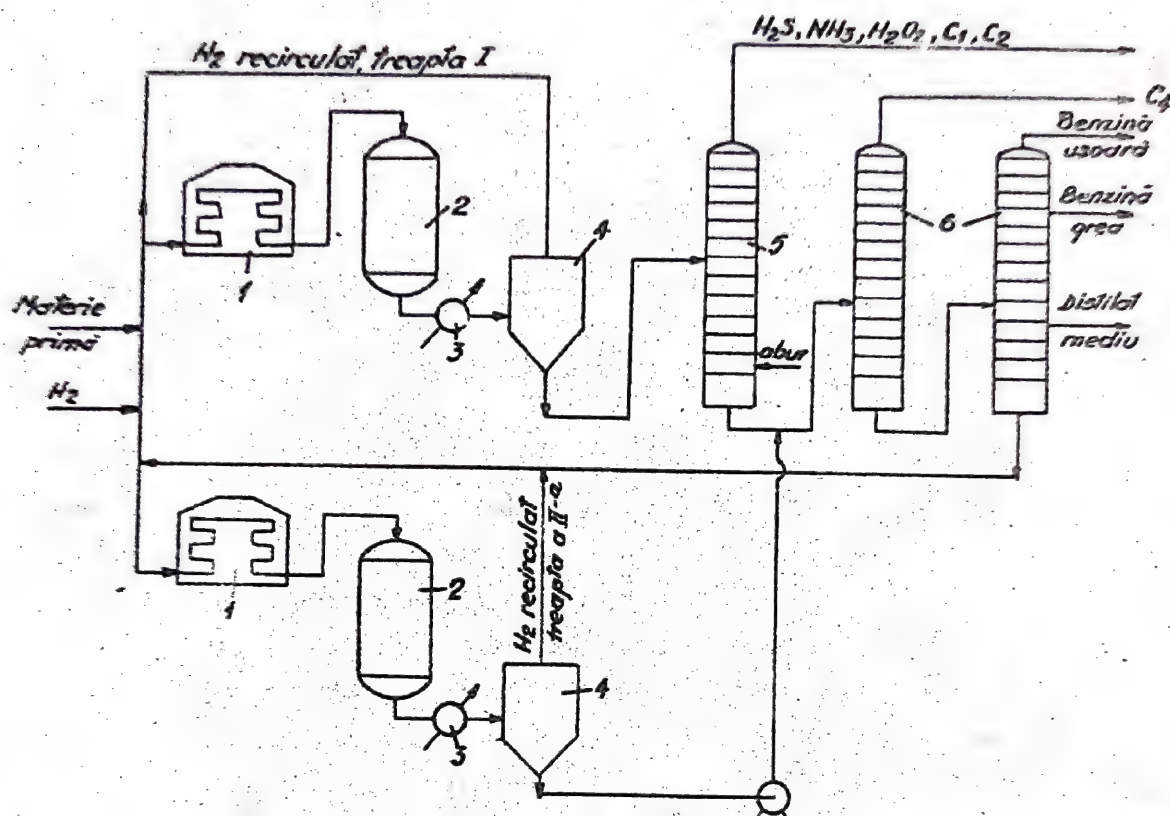


Fig.II.10 Schema tehnologică a unei instalații de hidrocracare cu două trepte.

1-cuptor; 2-reactor; 3-răcitor; 4-separator; 5-striper; 6-coloane de rectificare.

Distilatele medii sînt componente bune pentru motorină întrucît au indice Diesel ridicat și punct de congelare scăzut.

Hidrocracarea poate fi utilizată și în alte scopuri :

- obținerea de cantități maxime de gaze lichefiate; în acest caz materia primă este formată din benzine medii sau distilate ușoare;

- obținerea de uleiuri cu indice de viscozitate mare; se lucrează în condiții relativ blînde de temperatură, așa numitul regim de hidrotratare: 80-200 at; 350-415°C. Dintre produsele rezultate la hidrocracare numai benzina medie necesită o

prelucrare suplimentară fiind utilizată, așa după cum s-a arătat, ca materie primă la reformarea catalitică.

#### II.4.9. Reformarea catalitică.

##### II.4.9.1. Considerații teoretice.

Reformarea reprezintă un proces complex care are drept scop transformarea benzinelor medii și grele, cu cifră octanică mică (40-60) în benzine cu cifre octanice mari (80-100) - așa numitele benzine octanice sau supercarburanți - sau a fracțiunilor înguste C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> în concentrate de hidrocarburi aromatice mononucleare (BTX) solicitate mult în industria chimică. Totodată, în procesul de reformare rezultă, ca produs secundar, cantități apreciable de hidrogen (100-200 m<sup>3</sup> N pe tone de materie primă) utilizabil atât în cadrul rafinăriilor (la hidrocracare și hidrofinare), cât și în alte domenii ale industriei chimice.

Reformarea se poate realiza termic și catalitic. În practică, reformarea termică s-a dezvoltat între anii 1935-1940 dar întrucât conducea la benzine cu cifră octanică încă destul de mică (tab. II.13) și cu un conținut ridicat de olefine, fapt care le conferea instabilitate, și-a pierdut din importanță fiind înlocuită complet cu reformarea catalitică. Prima instalație de acest tip s-a construit în 1940, dar dezvoltarea propriu-zisă a acestui proces se consideră că începe practic după 1950; în prezent, prin reformare catalitică transformându-se peste 20% din cantitatea totală de țiței prelucrată pe plan mondial.

Tab. II.13 Caracteristicile benzinei obținute prin reformare termică (560°C, 70 at).

Caracteristici	Materie primă	Benzină reformată
Greutate specifică	0,767	0,734
Limite de fierbere, °C	98-198	104-203
CO/M	40,5	70,2
Rendament, %	-	81-82

Procesul de reformare catalitică se realizează la temperaturi cuprinse între 450-550°C, presiuni de 10-60 at, în

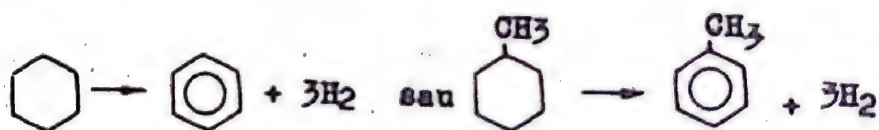


prezența unui catalizator pe bază de oxizi de crom sau de molibden (9-39%) pe suport de  $\gamma$ -alumină ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{MoO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) sau catalizatori metalici care conțin 0,2-0,7 % platină depusă pe un suport acid ( $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  sau  $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HF}$  sau halogenuri).

Catalizatorii folosiți în procesele de reformare au un caracter bifuncțional având atât proprietăți de hidrogenare-dehidrogenare (datorită prezenței metalului sau a oxidului metalic) cât și proprietăți de a cataliza reacțiile de izomerizare (prin caracterul acid al suportului). Intrucât caracterul acid al suportului catalizează și reacțiile de polimerizare, aceasta ducând la formarea de cocs, gradul de aciditate precum și suprafața specifică a suportului trebuie să fie riguros controlată.

Reacțiile principale care au loc în procesul de reformare catalitică sînt următoarele :

a) Dehidrogenarea ciclohexanilor la hidrocarburi aromatice, de exemplu :



$$\Delta H_{298}^0 = + 49,20 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^0 = + 23,399; \quad \Delta G_{800}^0 = - 23,122 \quad (\text{II.53})$$

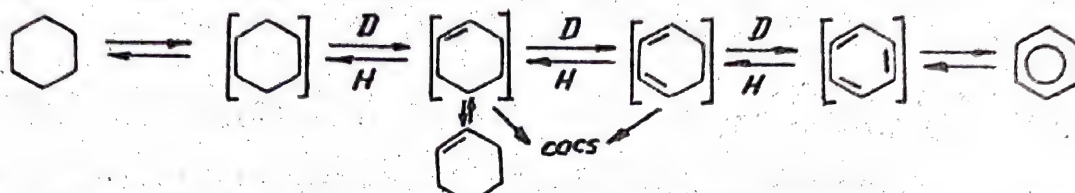
Mecanismul acțiunii platinei și a oxizilor metalici în reacțiile de dehidrogenare se explică prin adsorbția activată a moleculei, concomitent pe mai multe centre active ale catalizatorului, ceea ce provoacă o deformare a moleculei și scindarea de hidrogen.

Din acest punct de vedere există o deosebire principială între acțiunea catalizatorului de platină și a celor pe bază de oxizi de crom sau de molibden.

În reacțiile de dehidrogenare în prezența platinei, conform teoriei multipleților, formulată de A.A.Balondin (vezi partea I, pg. 85-86), ciclul de șase atomi de carbon se adsoarbe pe suprafața rețelei cristaline a catalizatorului paralel cu această suprafață (mecanism de sextet); procesul poate fi reprezentat astfel :

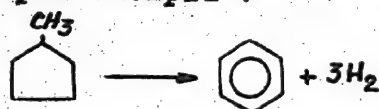


În cazul catalizatorilor oxizi, molecula se adsoarbe perpendicular pe suprafața catalizatorului, numai pe două centre active (mecanism de dublet); dehidrogenarea ciclohexanului putînd fi reprezentată astfel :



Cercetările efectuate au dovedit că din toate reacțiile care au loc în timpul procesului de reformare, dehidrogenarea ciclohexanilor decurge cu viteza cea mai mare, realizîndu-se practic conversia corespunzătoare echilibrului termodinamic. Dehidrogenarea avînd o viteză mare de reacție, temperatura și viteza volumetrică afectează relativ puțin această reacție; creșterea presiunii deplasează echilibrul în sens contrar .

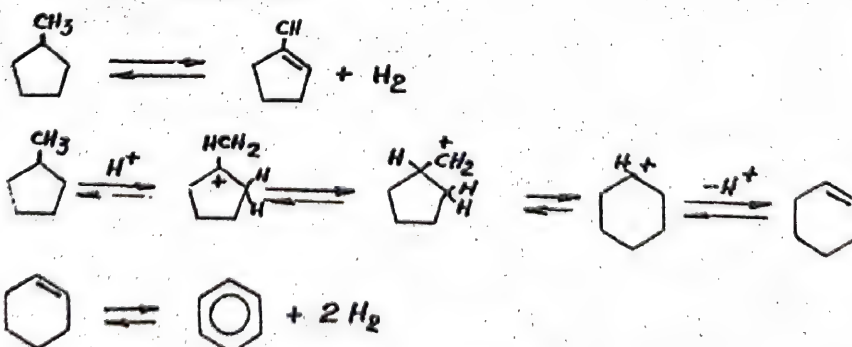
b) Dehidroizomerizarea ciclopentanilor la hidrocarburi aromatice; spre exemplu :



$$\Delta H_{298}^{\circ} = + 45,32 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = + 22,439 ; \Delta G_{800}^{\circ} = - 19,092 \quad (\text{II.54})$$

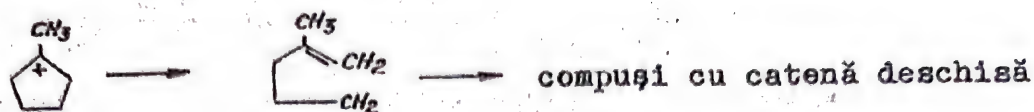
În explicarea mecanismului de reacție se consideră că ambele caractere ale catalizatorului sînt necesare și se sugerează că procesul implică o combinaie a hidrogenării și a reacțiilor ionului carboniu :



Dintre toți alchil-ciclopentanii conținuți în materia primă, metil-ciclopentanul se transformă cu viteza cea mai mică și totodată nu se transformă în totalitate în benzen datorită reac-



tiilor secundare de hidrocracare :

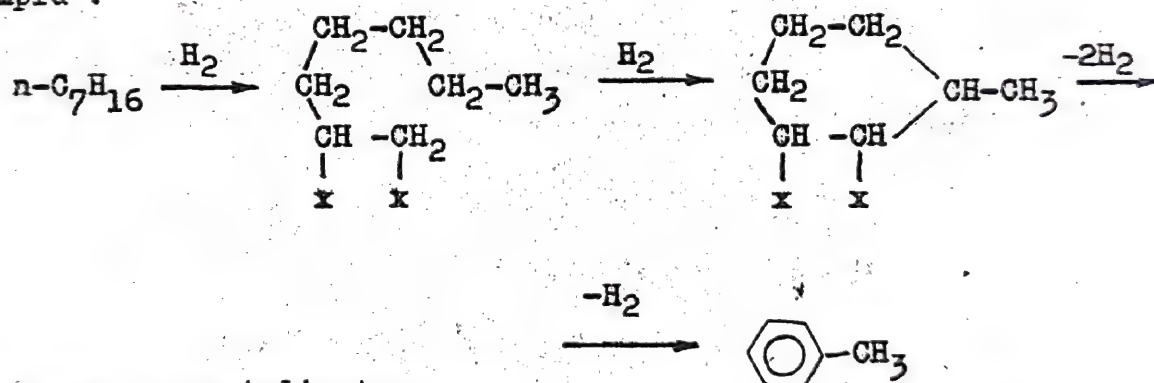


c) Dehidrociclizarea alcanilor, exemplu :



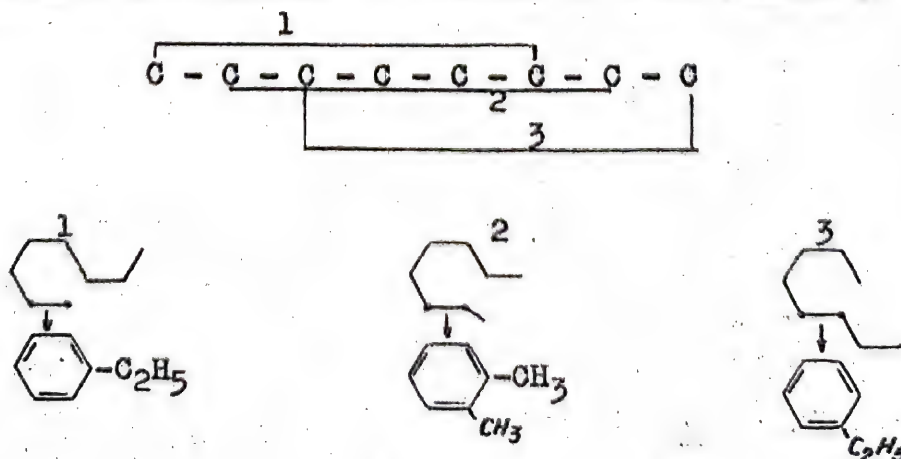
$$\Delta H_{298}^\circ = + 59,78; \quad \Delta G_{298}^\circ = + 31,059; \quad \Delta G_{800}^\circ = - 20,372 \quad (\text{II.55})$$

Mecanismul acceptat pentru aceste reacţii este acela propus de Pitketbly, Steiner şi Twigg care sugerează că n-alcanul este dehidrogenat la o alchenă, care este adsorbită pe suprafaţa catalizatorului la cei doi atomi de carbon implicaţi la legătura dublă şi că închiderea ciclului are loc între un atom de carbon adsorbit şi un atom de carbon din faza gazoasă; spre exemplu :



în care: x = catalizator.

Pe baza acestui mecanism, se pot prevedea ce produse se pot forma prin dehidrogenarea unui anumit n-alcan; spre exemplu dehidrogenarea n-octanului va conduce la etil-benzen şi o-xilen:



Astfel de rezultate au fost obținute în laborator lucrând la temperaturi relativ mici și prin folosirea unui catalizator cu aciditate scăzută ( $\text{Pt}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Totuși, pe catalizatori comerciali, cu aciditate mai mare se obțin toți izomerii posibili (tab.II.14) fapt care conduce la presupunerea că izomerizarea n-alcanilor precede dehidrociclizarea.

Tab.II.14 Dehidrociclizarea n-octanului ( $525^\circ\text{C}$ ; 1,5 at  $\text{H}_2$ )

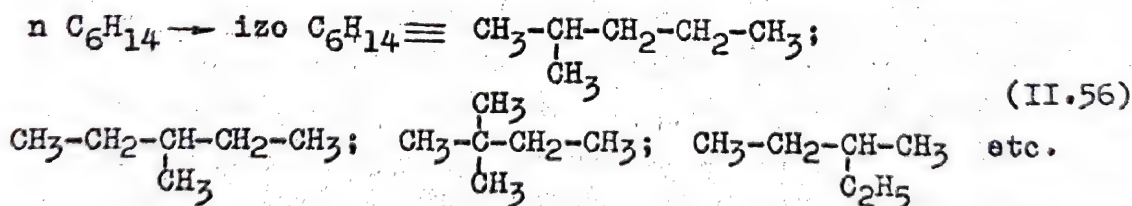
Catalizator	Compoziția fracțiunii aromatice (moli %)					
	Benzen	Toluen	Etil-benzen	o-xilen	m-xilen	p-xilen
$\text{Pt}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	39,7	58,3	1,4	0,6
Catalizator comercial	8,8	15,9	12,0	26,3	24,1	13,0

Benzenul și tolueul format, în cazul folosirii catalizatorului comercial, sînt un rezultat al reacțiilor de cracare.

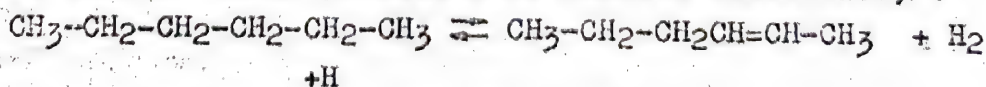
În general, hidro ciclizarea n-alcanilor în hidrocarburi aromatice este mai mică decît cea corespunzătoare echilibrului termodinamic datorită reacțiilor de hidrocracare care pot avea loc în timpul procesului de reformare.

Creșterea temperaturii, micșorarea vitezei volumetrice și a presiunii influențează favorabil desfășurarea acestor reacții.

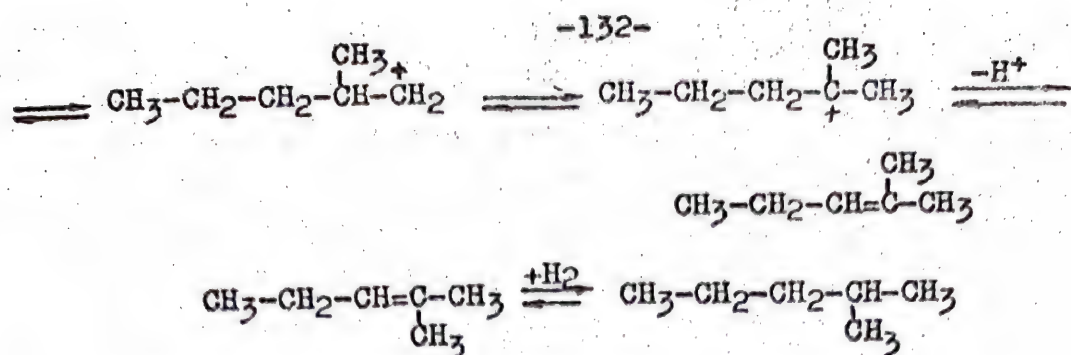
d) Izomerizarea n-alcanilor în izo-alcani; exemplu:



Aceste reacții implică, de asemenea, ambele funcțiuni ale catalizatorului; suportul acestuia avînd însă rolul principal, mecanismul de reacție fiind cel ionic (suportul catalizatorului comportîndu-se similar ca în procesele de cracare catalitică) :







Acțiunea de izomerizare a catalizatorilor de platină este mult mai mare decât a celor cu oxizi, cei de molibden fiind mai activi decât cei de crom.

Aceste patru tipuri de reacții sînt cele mai importante în reformarea catalitică întrucît conduc atît la mărirea cifrei octanice a benzinei, cît și la obținerea de hidrocarburi aromatice.

În afară de acestea mai pot avea loc și alte tipuri de reacții, cum ar fi : hidrocracarea alcanilor, reacții de alchilare și dezalchilare, de transformare a ciclurilor în alcani, de desulfurare sau de polimerizare a hidrocarburilor nesaturate pe suprafața catalizatorului cu formare de cocs. Depunerea cocsului va fi cu atît mai mare cu cît suportul catalizatorului are un caracter mai acid. Reacțiile care duc la formarea cocsului pot fi însă împiedicate de funcția de hidrogenare a metalului sau a oxidului metalic depus pe suport, care după cum s-a arătat activează hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate. Intensitatea reacțiilor de hidrogenare depinde de natura catalizatorului, de presiunea parțială a hidrogenului în zona de reacție, de temperatură și presiune, spre exemplu: s-a constatat că mărirea raportului hidrogen/materie primă de la 2,1 la 6,3 (ceilalți parametri de lucru rămînînd neschimbați) duce la micșorarea depunerilor de cocs de la 3% la 0,4%. Totuși, în cazul catalizatorilor oxizi depunerea de cocs nu poate fi evitată complet chiar la presiuni parțiale mari ale hidrogenului; procesul de reformare se poate realiza numai cu regenerarea periodică a catalizatorului prin arderea cocsului depus.

În cazul catalizatorilor de platină, activitatea de hidrogenare a acestuia fiind mare, iar caracterul acid al suportului putînd fi reglat (la prepararea catalizatorului) se poate elimina practic complet formarea cocsului și deci se pot realiza procedee neregenerative.

În afară de factorii menționați (temperatură, presiune, raport hidrogen/materie primă, viteză volumetrică) un alt factor care are o deosebită importanță asupra cantității și calității

produselor rezultate la reformarea catalitică îl constituie compoziția materiei prime.

În general, drept materie primă se folosesc benzinele de distilare primară și într-o mai mică măsură cele de cracare termică și de cocsare, cu limite de distilare 70-180°C. Frațiunile cu temperatura de fierbere sub 70°C conțin hidrocarburi cu pînă la șase atomi de carbon, care au ele însele cifre octanice mari și care în procesul de reformare s-ar transforma în cea mai mare parte în gaze, micșorînd randamentul în benzină. Prelucrarea materiilor prime cu punct final de distilare peste 180°C duce la intensificarea reacțiilor de hidrocracare și la mărirea depunerilor de cocs pe catalizator.

În cazul cînd se urmărește obținerea unor anumite hidrocarburi aromatice, limitele de fierbere impuse materiei prime depind de hidrocarbura care urmează să se obțină cu preponderență; spre exemplu, în cazul fabricării benzenului temperatura inițială de distilare a materiei prime trebuie să fie de 62-65°C.

Raportul cicloalcani/alcani, conținut în materia primă prezintă, de asemenea, un rol important în ceea ce privește randamentul și calitatea produselor obținute (tab. II.15).

Tab. II.15. Influența conținutului de alcani și cicloalcani asupra calității produselor obținute prin reformare catalitică.

Caracteristici	Materie primă parafinoasă	Materie primă naftenică
<u>Materia primă:</u>		
Parafine, % vol.	74,0	41,2
Naftene, % vol.	19,0	47,0
Aromatice, % vol.	7,0	11,8
Limite de fierbere, °C	72-149	74- 146
<u>Benzina reformată:</u>		
Randament, % vol.	67,8	82,6
CO/R	95,0	95,0
Aromatice. % vol.	42,5	54,0

Din datele prezentate se observă că materiile prime cu un conținut ridicat de cicloalcani conduc la obținerea de randamente mai ridicate în benzină și la un procent mai mare în aromate.



Totodată, din aceste materii prime se obține mai mult hidrogen, valorile fiind cuprinse între 0,8-1% greut. la materii prime cu un conținut de 25% cicloalcani și 1,5-2% greut. pentru cele cu 50% cicloalcani.

Prezența unui conținut ridicat de hidrocarburi nesaturate în materia primă conduce la mărirea cantității de cocs și la micșorarea cantității de hidrogen formate. Impuritățile din materia primă conduc la dezactivarea rapidă a catalizatorilor, de aceea conținutul în sulf se limitează la 0,01%, iar cel de Pb, As, Cu, la câteva părți pe miliard. Din aceste considerente, în marea majoritate a cazurilor (în special când materia primă este o benzină formată prin procese distructive) este necesară purificarea prealabilă a acesteia prin hidrofinare.

#### II.4.9.2. Instalații industriale.

În funcție de natura catalizatorului utilizat, procedeele de reformare aplicate în practică pot fi împărțite în două grupe mari: procedee de hidroformare și de platformare.

##### II.4.9.2.1. Procedee de hidroformare.

Se realizează în prezența catalizatorilor solizi, la temperaturi de 480-530°C și presiuni de 18-30 at, folosind instalații cu strat fix, mobil sau fluidizat.

a) Procedeele de hidroformare cu strat fix de catalizator-Hidrofining (SUA) sau DHD (Germania) - au cunoscut o oarecare dezvoltare în perioada celui de al doilea război mondial, însă din cauza greutăților întâmpinate în regenerarea catalizatorului au fost abandonate.

b) În ceea ce privesc procedeele de hidroformare cu strat mobil de catalizator s-au aplicat două variante cunoscute sub denumirea de procedeul Termoform și procedeul de Hiperformare, care se deosebesc prin tipul de catalizator utilizat și prin unele particularități constructive. În procedeul Termoform se întrebuintează un catalizator care conține 32% oxid de crom și 68% oxid de aluminiu sub formă de bile sau tablete, în timp ce în procedeul de Hiperformare se folosește molibdat de cobalt pe suport alumino-silicat. Regenerarea catalizatorului dezactivat se face fie într-un regenerator multizonal (în cazul procedeului Termoform), fie chiar în conducta de transport a catalizatorului spre partea superioară a reactorului (în procedeul de hiperformare). În timpul procesului de regenerare temperatura catalizatorului este menținută sub 520°C fie prin utili-



zara, pentru regenerare, a unui amestec de gaze cu un conținut sub 2% oxigen; fie, în sistemul Termofor, prin utilizarea unor zone de răcire ce alternează cu cele de ardere.

c) Procedeele de hidroformare în strat fluidizat folosesc un catalizator cu 10% oxid de molibden depus sau coprecipitat pe suport de alumina, instalațiile fiind asemănătoare cu cele descrise la cracarea catalitică.

În general, răspândirea procedeeleor de hidroformare este relativ limitată; în prezent, acest tip de procedee și-au pierdut din importanță ne mai construindu-se instalații noi.

#### II.4.9.2.2. Procedee de platformare.

Au fost introduse în tehnica începând din 1949, folosind catalizatori pe bază de platină; în raport cu modul de funcționare al catalizatorului și aceste procedee pot fi împărțite în trei grupe : procedee neregenerative, semiregenerative și regenerative.

a) Procedeele neregenerative sînt cele mai răspândite; se caracterizează prin aceea că materia primă, regimul tehnologic și caracteristicile catalizatorului sînt astfel alese încît depunerile de cocs pe catalizator să fie nule, ceea ce permite funcționarea instalațiilor fără regenerarea catalizatorului timp de 2-3 ani. Este recomandabil să se folosească o materie primă cu un conținut ridicat de cicloalcani și o presiune parțială a hidrogenului ridicată; regimul tehnologic al procesului fiind următorul: raport molar gaze de recirculare/ materie primă de 3-10, temperatura 455-525°C, presiuni de 20-60 at, viteza volumetrică 1,5-5 l/l.h.

Procedeele neregenerative (Platforming și Houdryforming) se realizează în instalații cu strat fix de catalizator, care conțin mai multe reactoare. În procedeul Platforming (fig.II.11) materia primă de la secția de separare/amestecată cu gazele de recirculare este încălzită într-un cuptor (2) pînă la 430-510°C și apoi introdusă în reactorul (4). Întrucît procesul de reformare este un proces endotermic, după primul reactor temperatura scăzînd, produsele rezultate sînt reîncălzite într-un alt cuptor (3) pînă la temperatura de regim, după care intră în al doilea reactor (5). Urmează o nouă încălzire (3) după care produsele intră în reactorul al treilea (6). Produsele care părăsesc cel de al treilea reactor sînt răcite prin schimb de căldură cu materia primă, apoi răcite cu apă. După răcire produsele



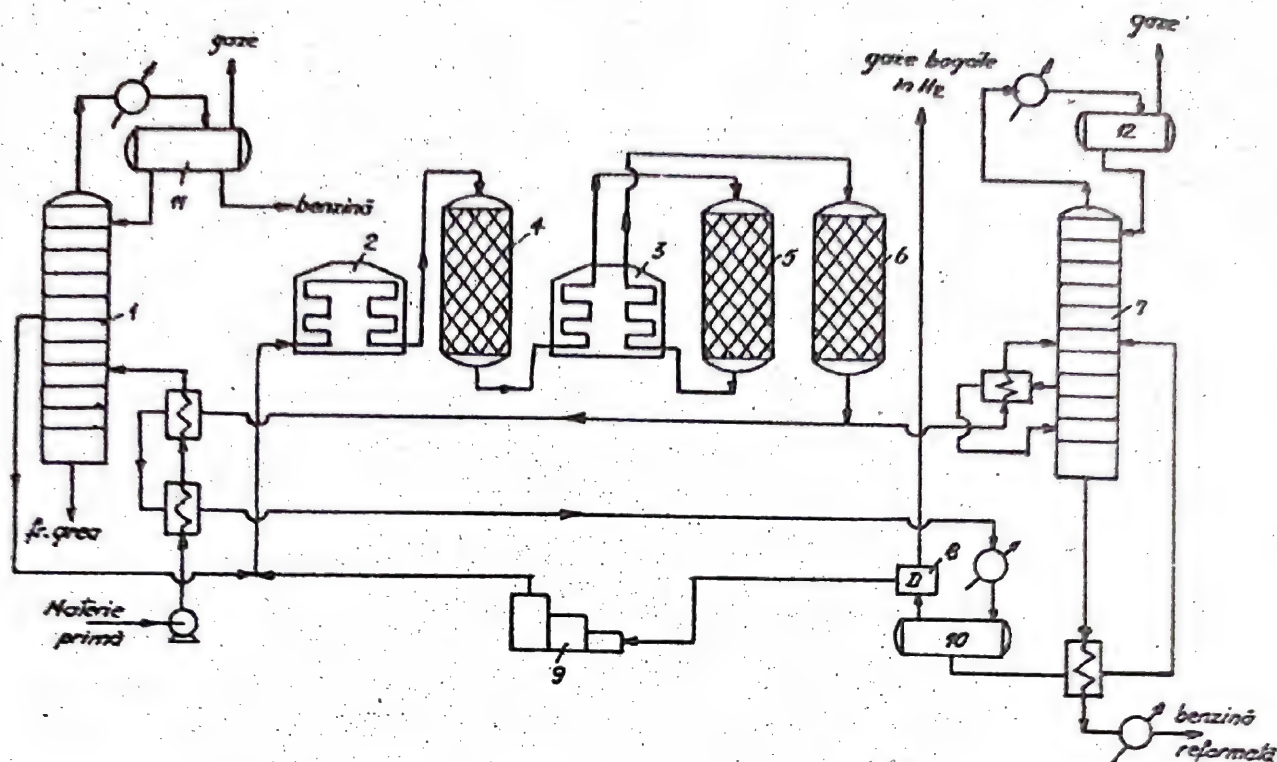


Fig.II.11. Schema instalației după procedeul Platforming.

trec în separatorul de înaltă presiune (10) în care are loc separarea gazelor bogate în hidrogen; o parte din aceste gaze după recomprimare (9) sunt recirculate în sistem. Produsul lichid trece la coloana de stabilizare a benzinei (7) sau în cazul obținerii hidrocarburilor aromatice la secția de separare a extractului aromatic.

Procedeul Houdry (fig. II.12) se deosebește de cel descris mai sus prin faptul că are un reactor în plus, care asigură purificarea materiei prime. Materia primă în amestec cu gaze de recirculare se încălzește într-un cuptor tubular și apoi intră în reactorul de purificare pentru desulfurarea prealabilă. După separarea gazelor care conțin hidrogen sulfurat, produsul lichid desulfurat se amestecă cu o nouă cantitate de gaze de recirculare și se trece succesiv prin cele trei reactoare cu două încălziri intermediare. Produsul care iese din ultimul reactor se răcește și apoi se separă din gazele bogate în hidrogen. Produsul lichid de la separator trece la stabilizare sau la extracție cu solvenți selectivi.

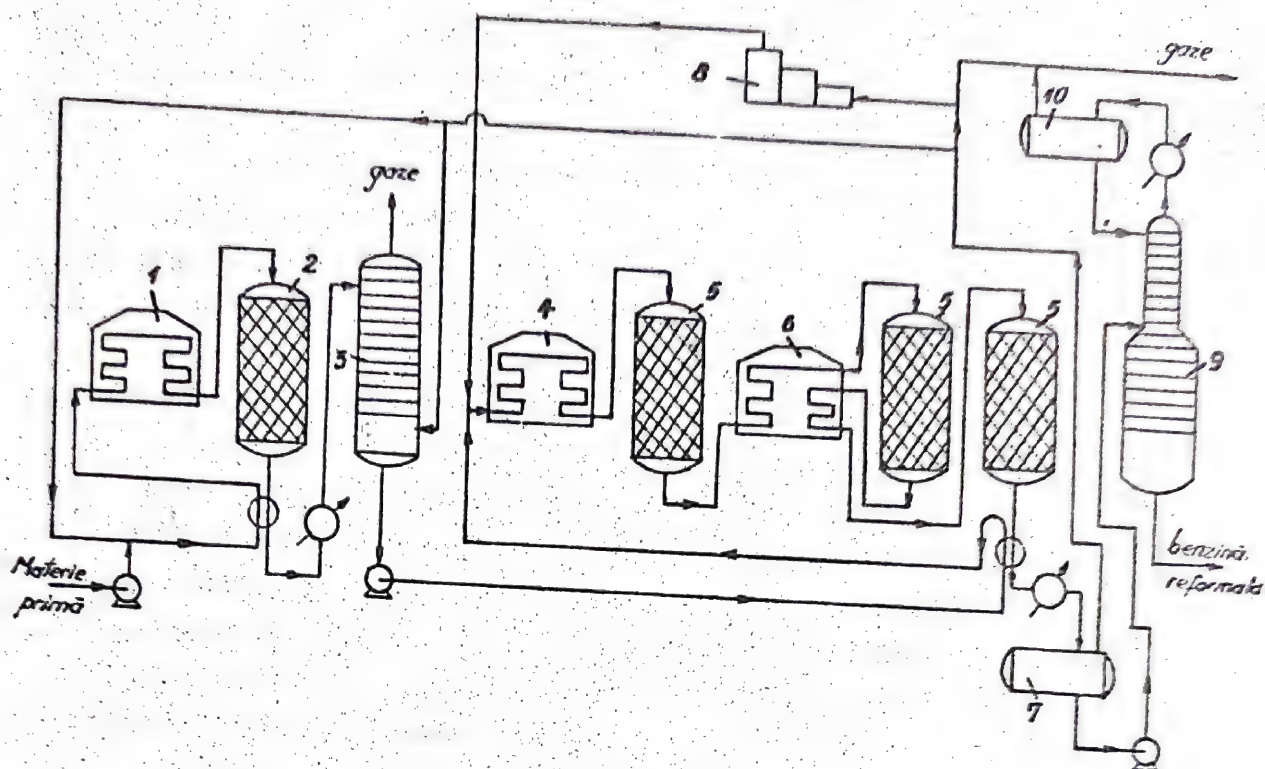


Fig.II.12. Schema instalației după procedeul Houdry.

- 1-cuptor; 2-reactor pentru desulfurare;  
3-coloană de separare a  $H_2S$ ; 4,6-cuptor;  
5-reactor; 7-separator de înaltă presiune;  
8-compresor; 9-coloană de stabilizare;  
10-vas de reflux.

Principalele caracteristici ale benzinelor reformate obținute prin procedeul Houdry sînt prezentate în tab.II.16.

Tab. II.16 Caracteristicile materiei prime și a benzinei reformate.

Caracteristici	Materia primă	Benzina reformată
Limite de fierbere, °C	92-191	46-207
Parafine, % vol.	42,7	39,1
Naftene, % vol.	37,8	3,4
Aromatice, % vol.	18,8	56,4
Olefine, % vol.	0,7	1,1
CO/R	54,6	89,5
CO/R cu 3 ml/l TEP	76,2	98,5
Randament	-	90,0



Procedeele semiregenerative (Sinclair-Baker, Catforming, Savaforming etc) se caracterizează prin regenerarea concomiten-  
tă a catalizatorului în toate reactoarele după o anumită peri-  
oadă de funcționare (3-6 luni). În acest caz presiunea folosi-  
tă poate fi ceva mai mică (14-50 at).

Procedeele regenerative au apărut datorită necesității  
de a prelucra materii prime cu un conținut ridicat de alcani,  
care implică presiuni mai joase (14-21 at). Scăderea presiunii  
în zona de reacție conduce la intensificarea reacțiilor de de-  
hidrociclizare, dar totodată și la mărirea depunerilor de cocs  
pe catalizator, fapt care face necesară regenerarea lui la in-  
tervale scurte de timp (5-15 zile).

Industrial au fost realizate două procedee de acest tip  
(Ultraforming și Powerforming); instalațiile fiind prevăzute  
cu 4-6 reactoare (cu strat fix de catalizator) dintre care u-  
nul este de rezervă sau de schimb. Când catalizatorul dintr-un  
reactor se dezactivează, el este scos din circuit și supus ope-  
rației de regenerare, după care reactorul este introdus din nou  
în circuit.

Operația de regenerare are loc la temperatura de 550°C,  
cu un amestec de aer și gaz inert, ce conține aproximativ 2%  
oxigen; durata operației fiind de circa 20 ore.

În general, procedeele regenerative au avantajul unei mai  
mari flexibilități atât în ceea ce privește compoziția materiei  
prime și a limitelor de distilare, cât și a regimului tehnologic.  
Totodată în procesele regenerative randamentul în ben-  
zină și cifra octanică sînt mai mari.

Datorită acestor considerente atât procedeele regenera-  
tive, cât și cele semiregenerative sînt în continuă dezvoltare.

În țara noastră, instalații de reformare catalitică au  
intrat în funcțiune la Combinatul petrochimic de la Brazi (1961)  
Gheorghe Gheorghiu-Dej (1965) și Pitești (1969) avînd o capaci-  
tate de prelucrare de peste 2 milioane tone anual.

#### II.4.9.3. Separarea hidrocarburilor aromatice.

Pentru separarea aromaticilor din benzina reformată pot  
fi folosite diferite metode : distilarea, adsorbția, extracția  
și cristalizarea. Folosirea operației de rectificare nu este  
satisfăcătoare, întrucît în mediul de reacție se află diverși

componenti care au puncte de fierbere foarte apropiate și totodată hidrocarburile aromatice formează amestecuri azeotropice cu multe hidrocarburi parafinice și naftenice. Rezultate acceptabile s-au obținut prin distilarea azeotropă și extractivă, spre exemplu: folosind o soluție de etilcetonă-apă este posibilă recuperarea toluenului prin distilare azeotropă; distilarea extractivă cu fenol poate fi folosită la separarea benzenului și toluenului. Totuși procesul care în prezent este folosit aproape în exclusivitate pentru separarea aromaticilor din benzina de reformare este extracția cu solvenți selectivi (v.pag. 166 ).

Din concentratul aromatic separat, benzenul, toluenul și o-xilenul pot fi separate prin rectificare (tab.II.17) în timp ce p-xilenul se separă prin cristalizare fracționată având punctul de topire mai înalt decât a celorlalți izomeri. Separarea p-xilenului prin această metodă prezintă dezavantajul că duce la o recuperare sub 70%; de aceea în unele cazuri metoda cristalizării se combină cu izomerizarea m-xilenului la p-xilen, acesta având cele mai valoroase aplicații practice (materie primă pentru obținerea fibrelor sintetice tip PET).

În fig. II.13 se prezintă fluxul tehnologic de obținerea hidrocarburilor aromatice folosit la Rafinăria Brazi.

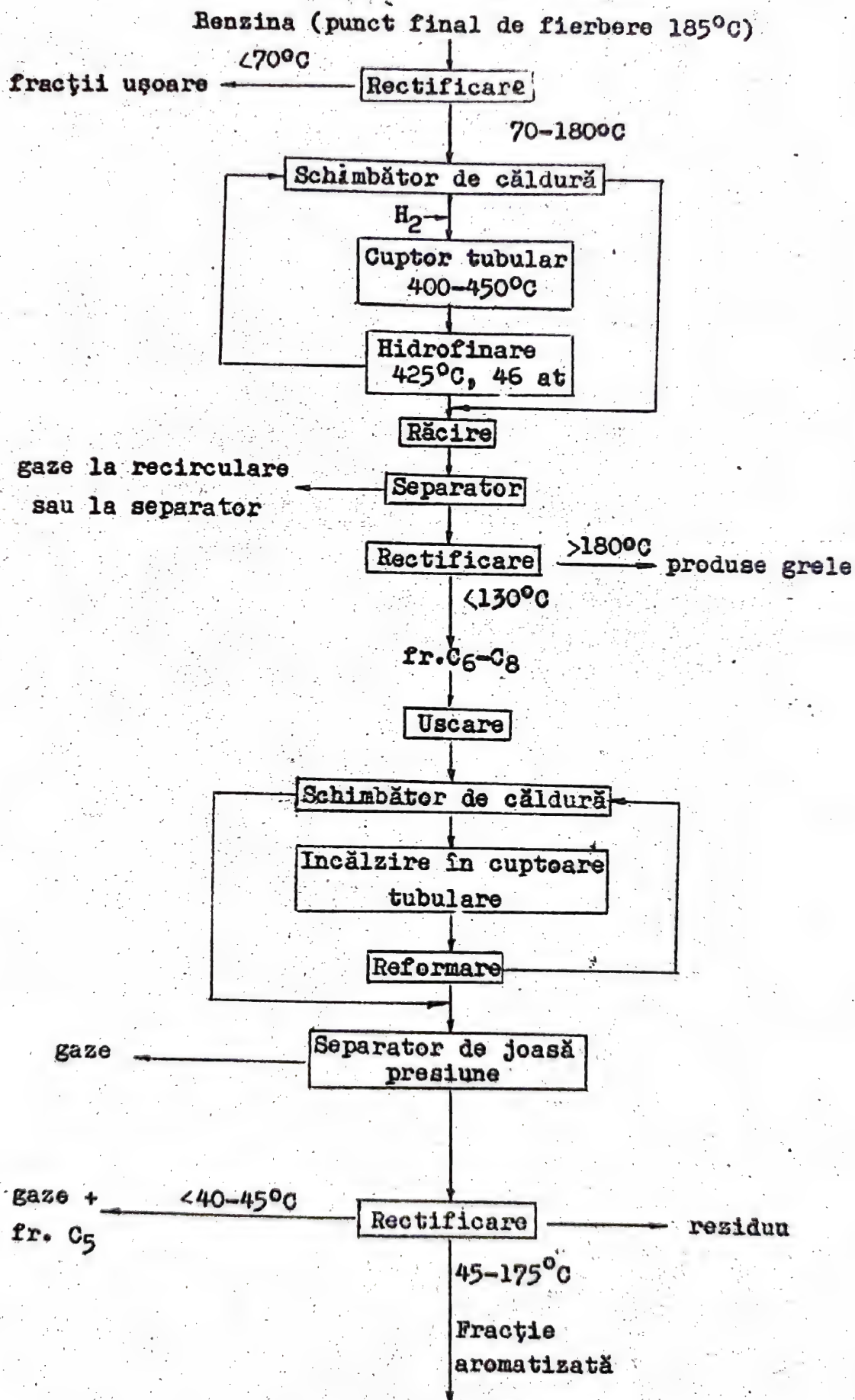
Tab.II.17. Proprietățile fizice ale aromaticilor.

Compusul	Temp. de fierbere, °C	Punctul de topire, °C
Benzen	80,1	+ 5,5
Toluen	110,6	- 95
o-xilen	144,5	- 25,1
m-xilen	139,1	- 47,9
p-xilen	138,3	+ 13,2
etil-benzen	136,1	- 94,9

Etilbenzenul poate fi separat de m-xilen folosind coloane de rectificare de înaltă eficacitate.

De asemenea, în unele țări, din concentratul aromatic se separă și unele hidrocarburi aromatice mai grele: C<sub>9</sub> și C<sub>10</sub> spre exemplu: 1,2,4-trimetil benzenul (prin rectificare) și





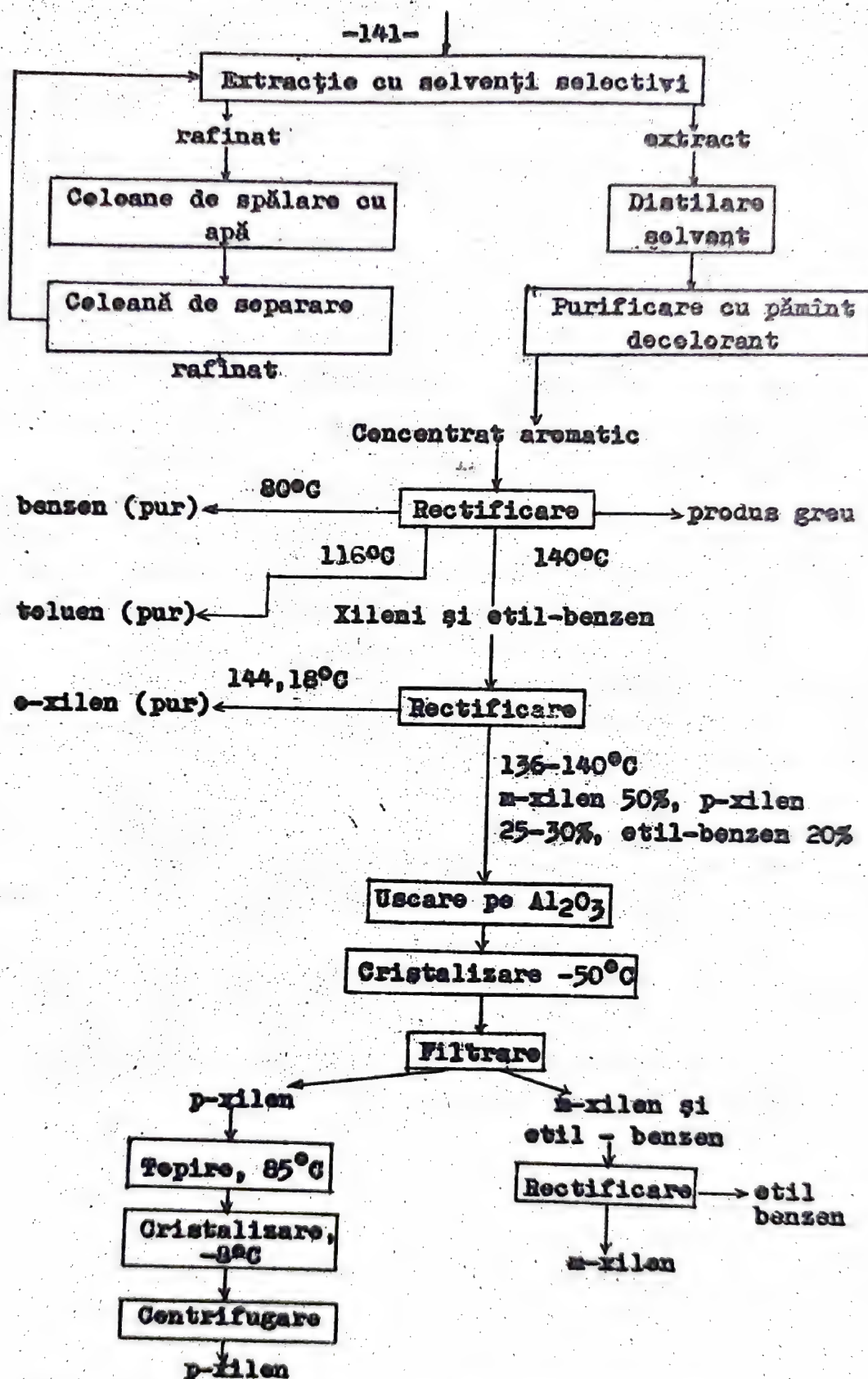


Fig.II.13. Fluxul tehnologic de obținere a BTX la Combinatul petrochimic-Brazi.



1,2,4,5-tetrametil benzen (prin cristalizare).

#### II.4.10. Izomerizarea și alchilarea

Izomerizarea și alchilarea sînt procese tehnologice cu largi perspective de dezvoltare în viitor, determinate în special de necesitatea de a obține benzine cu sensibilitate redusă și cifră octanică ridicată (>100), cît și pentru obținerea de hidrocarburi pure necesare industriei petrochimice.

##### II.4.10.1. Izomerizarea.

Principalele utilizări ale procesului de izomerizare sînt:

- Transformarea n-butanului în izo-butan, materie primă în procesul de alchilare și la obținerea cauciucului butil.

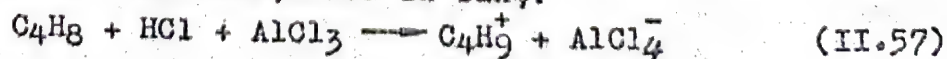
- Transformarea n-pentanului și n-hexanului în izomerii respectivi folosiți la obținerea benzinei cu cifră octanică mare și uniform repartizată de-a-lungul curbei de distilare; izopentanul este și materie primă pentru fabricarea cauciucului poliizoprenic.

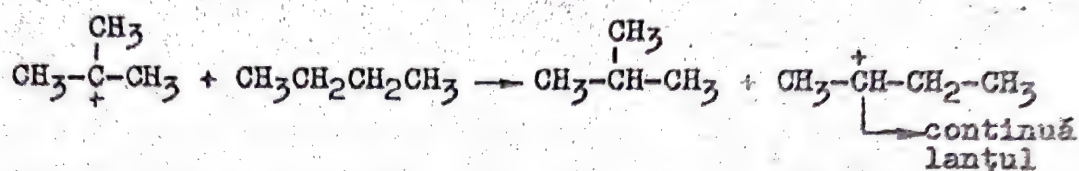
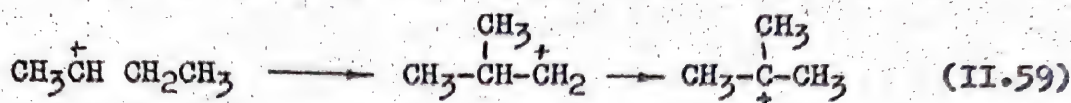
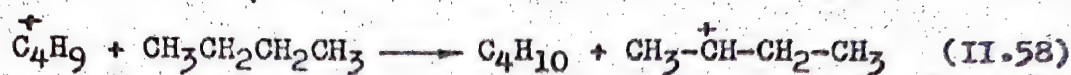
- Izomerizarea m-xilenului în vederea obținerii celorlalți izomeri cu largi aplicații în industria petrochimică (se va discuta la capitolul respectiv).

Intrucît procesele catalitice sînt mai selective și ca atare mai economice, în prezent sînt cele mai utilizate la scară industrială, catalizatorii folosiți fiind: clorura sau bromura de aluminiu cu promotor acid clorhidric și metale, Pt sau Ni, depuse pe suport acid.

În prezența clorurii de aluminiu s-a realizat industrial izomerizarea n-butanului, procesul putînd fi condus atît în fază gazoasă, la temperaturi de 70-130°C, cînd clorura de aluminiu este folosită pe suport solid, cît și în fază lichidă, 65-100°C, 20 at, clorura de aluminiu fiind prezentă ca un "complex catalitic" lichid, spre exemplu în procedeul Shell se utilizează o soluție de clorură de aluminiu în clorură de stibiu topită.

Mecanismul de reacție admis este cel ionic, discuțiile purtîndu-se în modul de interpretare a apariției ionului carboniu. O supoziție este aceea că inițial se formează mici cantități de alchene care generează ionii carboniu, ce acționează ca inițiatori ai reacțiilor în lanț:





Deoarece ionii carboniu sînt regenerați în mod continuu, nu este necesar decît de cantități foarte mici de alchene prezente inițial.

Gradul de conversie fiind de 60%, izobutanul format este separat din amestecul de reacție prin distilare, iar n-butanul rezidual este recirculat.

Izomerizarea n-alcanilor superiori, în prezență de clorură de aluminiu, este însoțită de reacții secundare, în special disproportionare și formare de gudron. Din această cauză, la izomerizarea n-pentanului și a n-hexanului trebuie adăugat inhibitor, pentru frînarea reacțiilor secundare; izomerizarea hidrocarburilor cu un număr mai mare de atomi de carbon nu s-a putut realiza, pînă în prezent, la scară industrială.

Izomerizarea n-alcanilor, în prezență de catalizatori bifuncționali (Pt sau Ni depus pe suport acid) trebuie condusă în prezență de hidrogen, pentru a se putea limita reacțiile de hidrocracare. Mecanismul de reacție este cel indicat la pag. 131.

Dintre procedeele utilizate pe plan mondial, se prezintă schema tehnologică a procedeului Penex (Universal Oil Products) (fig. II.14) în care sînt supuse izomerizării fracțiunea C<sub>5</sub> și C<sub>6</sub> sau amestecul lor (separat din benzina de rafinare sau din gazolină), în următoarele condiții de reacție : 120-250°C, 21-70 at, necesarul de hidrogen 6-11 m<sup>3</sup>/tonă.

La un randament de transformare de 98-99%, caracteristicile produselor obținute sînt cele prezentate în tab. II.18.

Izopentanul se poate obține cu o puritate superioară (>94%), iar izohexanii reprezintă circa 70% din amestec.



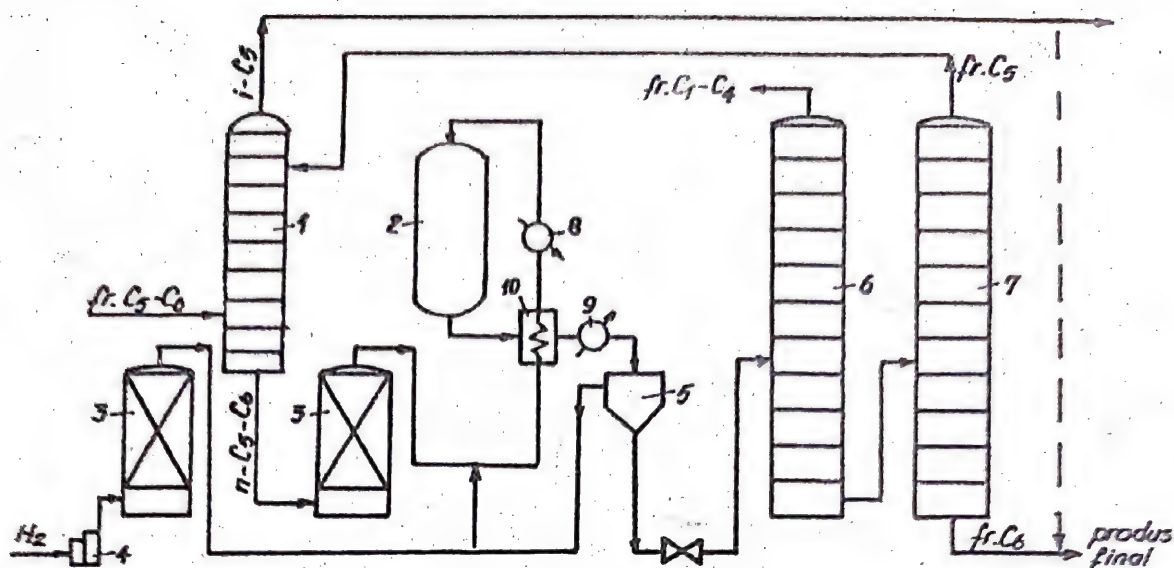


Fig.II.14. Schema tehnologică de izomerizare a n-alcanilor (procedeul Penex).

1-coloană de izopentanizare; 2-reactor; 3-turnuri de uscare; 4-compresor; 5-separator; 6-coloană de stabilizare; 7-coloană de fracționare; 8-preîncălzitor; 9-răcitor; 10-schimb. de căldură.

Tab.II.18 Caracteristicile produselor obținute la izomerizarea fracțiunii C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub>.

Caracteristici	Materie primă	Produse	
		C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Componențe, % vol.			
i-butan	0,1	0,9	-
n-butan	0,2	-	-
i-pentan	20,0	94,2	0,1
n-pentan	18,9	4,9	0,8
ciclopentan	0,7	-	0,4
dimetil-butan	5,5	-	18,2
metil-pentan	25,3	-	58,5
n-hexan	24,0	-	12,6
metil-ciclo-pentan	2,8	-	7,2
ciclohexan	1,0	-	0,4
C <sub>7</sub> și omologi superiori	1,8	-	1,6
CO/R	65,4	91,0	74,8
CO/R cu 0,8 ml TEP/l	88,6	103,0	93,0

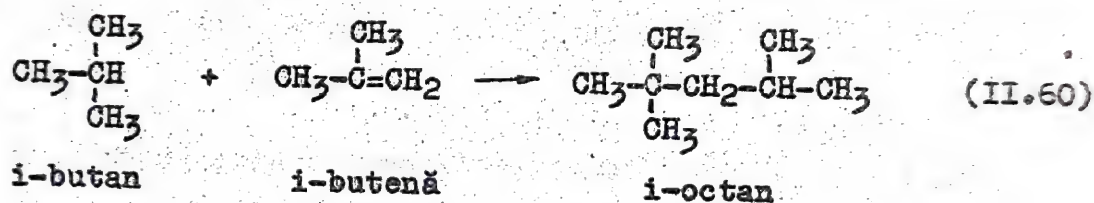
#### II.4.10.2 Alchilarea.

După reformarea catalitică, procedeul de alchilare reprezintă cel mai economic proces de ridicare a cifrei octanice a unei benzine.

Acest proces a fost introdus în tehnică în jurul anului 1930 și a avut o mare importanță în producerea de benzină de aviație în perioada celui de al doilea război mondial.

Procesul de alchilare este utilizat și pentru obținerea de materii prime, ca: etil-benzen și izo-propil-benzen, necesare la fabricarea produsilor macromoleculari.

Pentru obținerea substanțelor cu cifră octanică ridicată, industria utilizează alchilarea unei izoparafine, în mod obișnuit iso-butan, cu olefine : propena, butilenele și amilenele; spre exemplu :



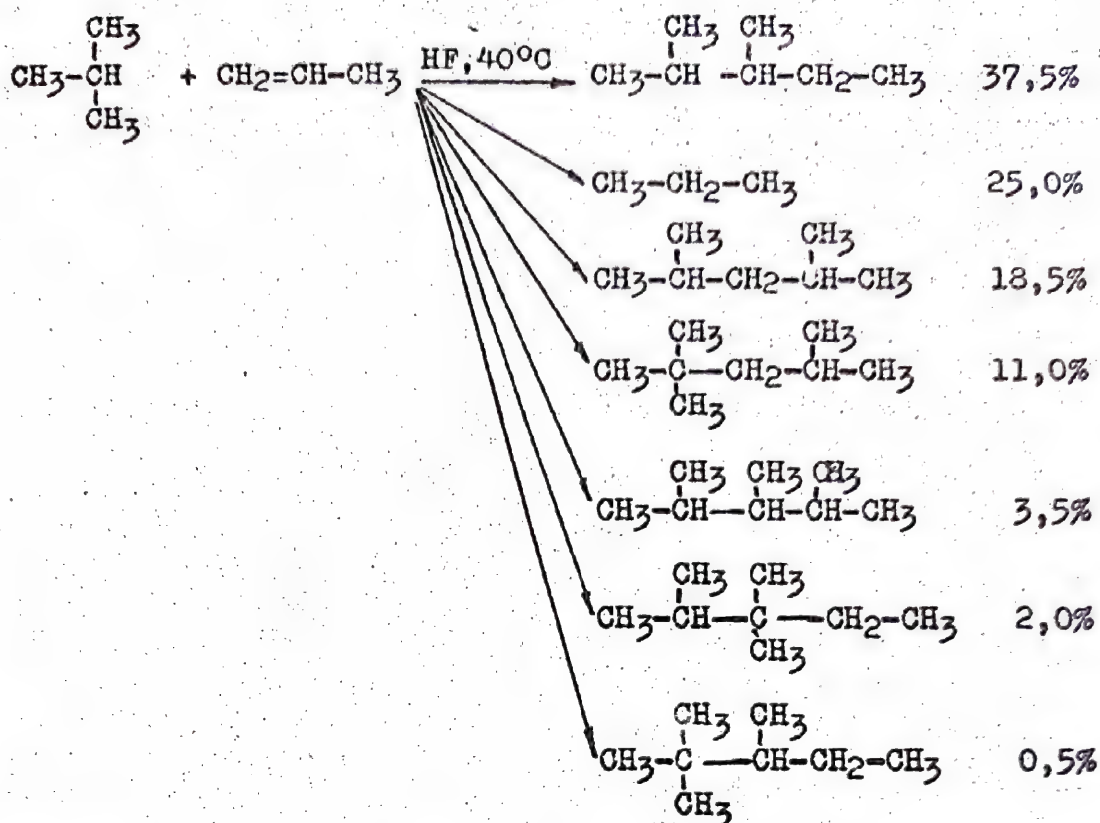
$$\Delta H_{298}^0 = -18,775; \quad \Delta G_{298}^0 = -7,156 \text{ Kcal/mol}$$

Catalizatorul folosit pentru alchilare este  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-96%) sau HF anhidru. Reacțiile fiind puternic exoterme, temperatura de reacție trebuie controlată cu multă grijă; spre exemplu: când  $\text{H}_2\text{SO}_4$  este folosit drept catalizator, reacția se conduce la o temperatură de 0-10°C, deoarece temperaturi mai înalte conduc la oxidarea alchenei (deci este necesară o răcire înaintată a produselor de reacție, fapt care scumpește procesul).

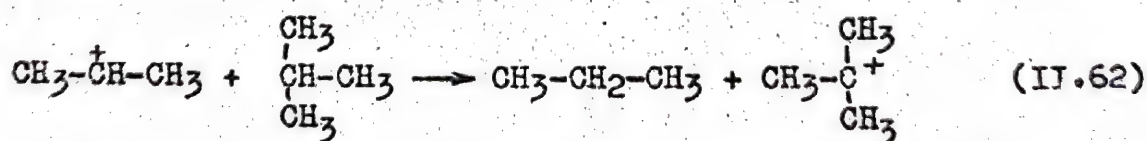
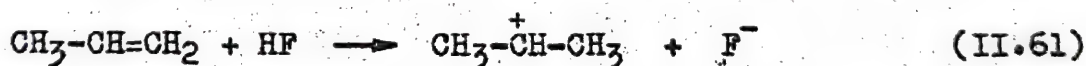
Clorura de aluminiu și acidul fluorhidric permit temperaturi mai mari, 40-55°C (prin urmare nu este necesară o instalație specială de răcire), însă cifra octanică a produsului descrește cu creșterea temperaturii de alchilare.

În general, la alchilare se obține un amestec complex de produse; așa de exemplu prin alchilarea izobutanului cu propenă se formează :

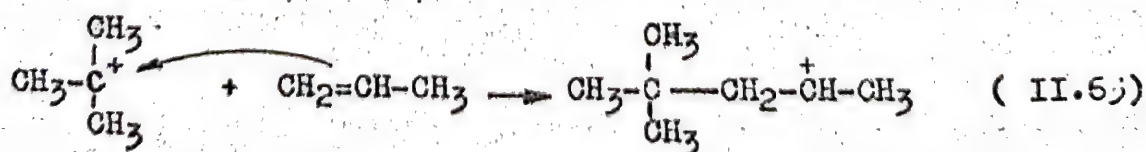




Se vede că, în afară de compușii care conțin 7 atomi de carbon se formează propan și compuși cu 8 atomi de carbon, fapt care arată că procesul de alchilare nu poate fi explicat printr-o simplă adiție a izobutanului la legătura dublă. Se presupune că procesul implică o reacție în lanț, în care inițial are loc protonizarea propenei urmată de captarea unui ion de hidrură de izobutan :

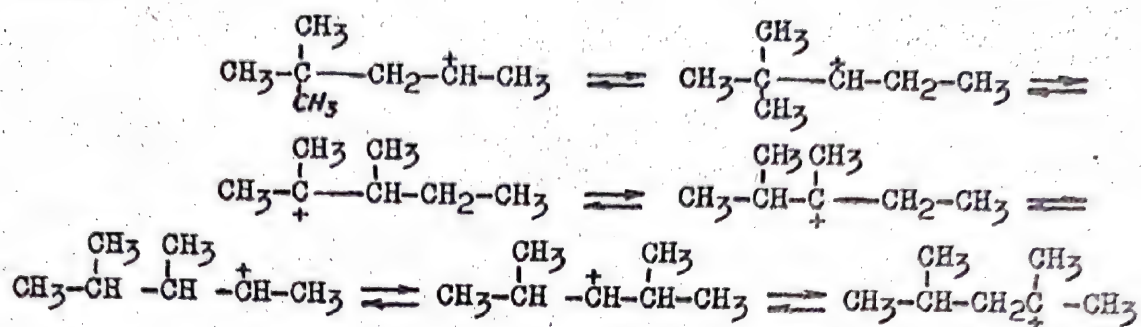


Ionul t-butilcarboniu astfel format reacționând cu propena, din mediul de reacție, dă un ion dimetil-pentilcarboniu:

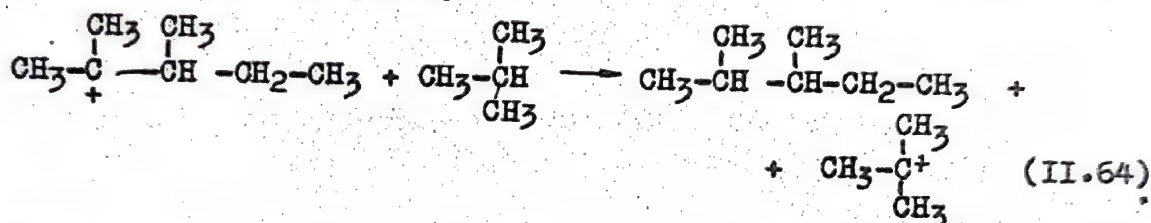


care suferă o rearanjare, foarte rapidă, dând un amestec de ioni carboniu, dintre care cea mai mare stabilitate o au ionii

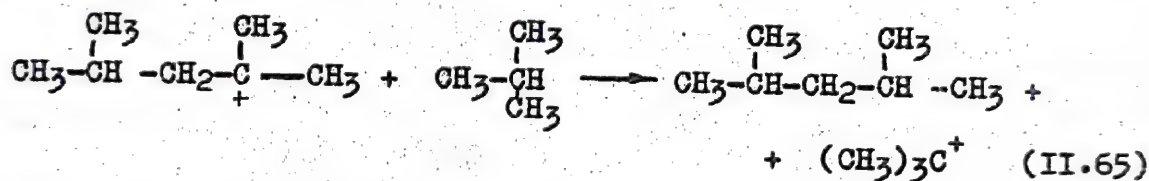
terțieri :



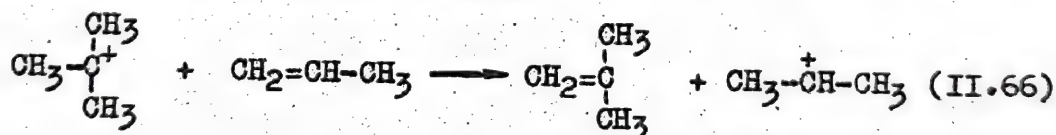
Prin captarea unui ion de hidură din molecula de izobutan se formează dimetil-pentan și un ion t-butilcarboniu, care continuă reacția în lanț :



sau

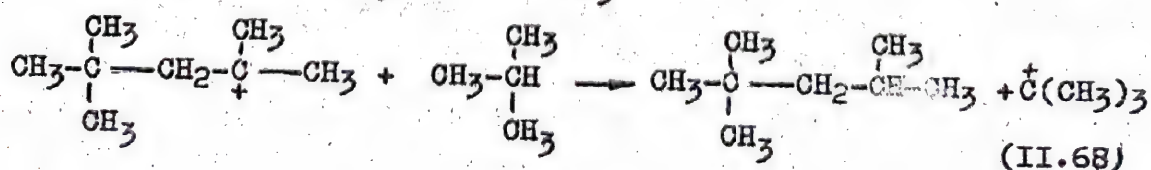
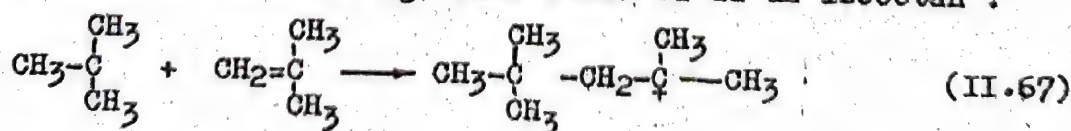


Transferul unui proton de la ionul t-butilcarboniu la propenă poate avea loc și în modul următor :



Această reacție este nedorită deoarece ionul izopropil carboniu format este transformat în propan (conform reacției II.62 ), și se reduce astfel randamentul în produse lichide.

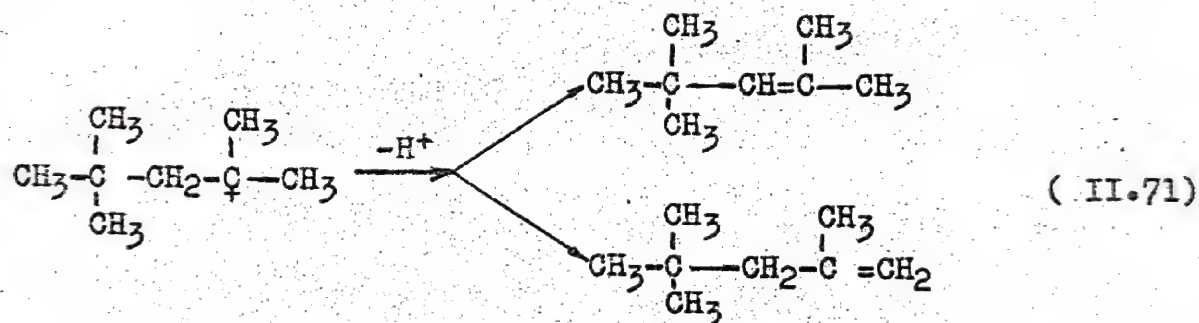
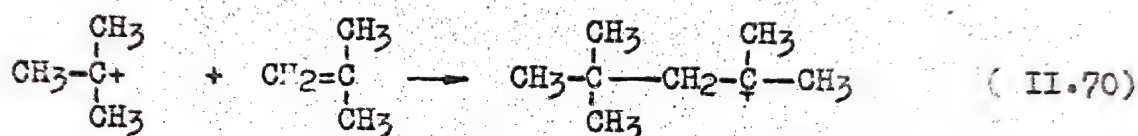
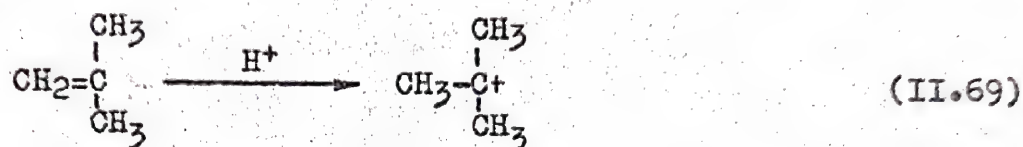
Izobutena formată în reacția II. 65 va conduce la formarea unui ion carboniu C<sub>8</sub>, care final va da un izooctan :





Ionul carboniu  $C_3$ , înainte de a capta un ion de hidrură poate suferi rearanjări ca cele indicate mai sus.

Totodată, în timpul procesului de alchilare pot avea loc și reacții de polimerizarea alchenei; spre exemplu la alchilarea cu izobutenă au loc următoarele reacții :



Deoarece reacția de polimerizare este nedorită întrucât mărește concentrația în alchene a produsului final (fapt care îi micșorează stabilitatea) aceasta este frînătă prin menținerea alchenei la o concentrație mică în amestecul de reacție.

Schema tehnologică a unei instalații de alchilare, în prezență de HF, este prezentată în fig. II.15.

Olefinele și izobutanul, în prealabil uscate, sunt introduse în reactor, unde vin în contact cu catalizatorul; omogenerizarea masei de reacție efectuându-se cu un agitator cu turbină. Raportul dintre izobutan și olefine, la intrarea în reactor este 5/1 - 10/1, iar raportul dintre catalizator și materia primă, de 1/1. Produsele care rezultă din reactor, formate din hidrocarburi nemodificate, alchilat și catalizator, sunt separate într-un strat de hidrocarburi și unul de acid, prin decantare. Stratul de acid





componente de bază pentru industria petrochimică.

În cadrul acestui proces poate avea loc :

a) Eliminarea compușilor cu sulf ( $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $RSH$ ,  $R_2S$ ,  $R_2S_2$ ,  $\begin{smallmatrix} CH=CH \\ CH=CH \end{smallmatrix} S$ ) care au influență negativă asupra sensibilității la etilare a benzinelor, formării produselor nocive la ardere, favorizează formarea de gume, au acțiune corozivă asupra aparaturii etc.

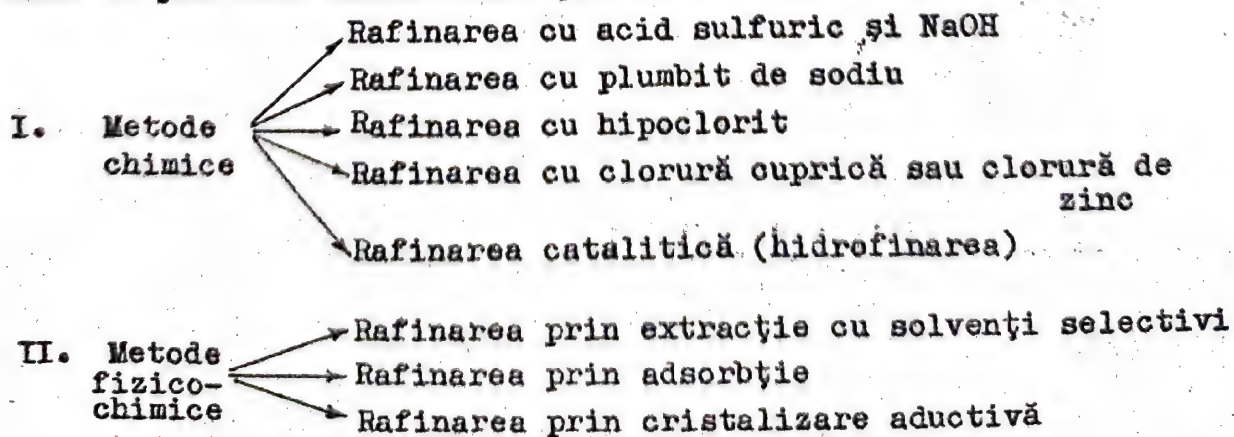
b) Eliminarea compușilor cu elemente dăunătoare catalizatorilor utilizați în prelucrarea secundară sau folosirii produselor finite (compuși cu  $N_2$ ,  $V$ ,  $Fe$ ,  $Ti$ ,  $As$  etc).

c) Separarea compușilor cu oxigen (acizi naftenici, acizi alifatici, fenoli) și a compușilor cu masă moleculară mare (rășini și asfaltene).

d) Separarea din unele produse a unor clase de hidrocarburi; aromate, parafine, olefine, diolefine, care pe de o parte pot afecta calitatea produselor petroliere (de exemplu: hidrocarburile aromatice afectează calitățile de ardere ale lampantului, diolefinele conduc la formare de gume) iar pe de altă parte sînt materii prime valoroase pentru industria chimică.

Se supun proceselor de rafinare toate produsele petroliere, de la benzină pînă la uleiuri și parafină, rezultate atît în prelucrarea primară cît și în cea secundară, fie într-un singur stadiu de rafinare, fie în două sau mai multe stadii.

Principalele metode de rafinare, utilizate pînă în prezent în practica industrială pot fi clasificate astfel :



#### II.4.11.1. Rafinarea cu acid sulfuric și hidroxid de sodiu.

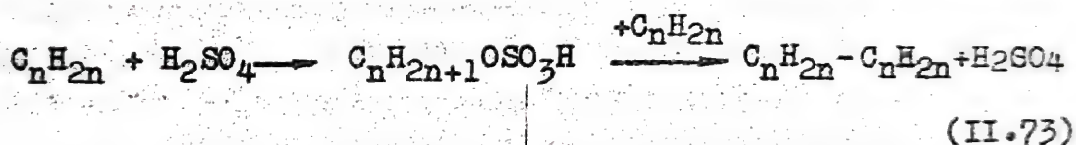
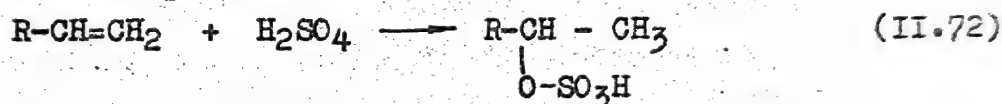
Deși este metoda cea mai veche, e răspîdită mult și în prezent.

Acțiunea acidului sulfuric asupra fracțiunilor petroliere este influențată de natura și concentrația componentilor existenți, reactivitatea acidului sulfuric scăzînd în ordinea : compuși bazici ai azotului > rășini și asfaltene > hidrocarburi nesaturate > hidrocarburi aromatice > acizi naftenici.

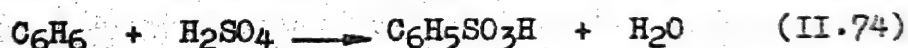
- Compușii bazici cu azot sînt cei mai ușor de eliminat prin transformare în sulfați și dizolvare în gudronul acid.

- Parte din rășini sînt transformate în asfaltene, iar altă parte dă naștere la acizi sulfonici. Asfaltenele sînt condensate și înglobate în gudronul acid, o dată cu rășinele.

- Cu alchenele poate forma alchil-sulfați sau poate conduce la formare de polimeri:



- Hidrocarburile aromatice sînt sulfonate, spre exemplu:



iar acizii sulfonici formați trec în gudronul acid.

- Acizii naftenici sînt dizolvați în bună parte în acidul sulfuric și se sulfonează cu atît mai ușor cu cît masa lor moleculară este mai mare; de aceea, în cazul cînd se dorește a se separa aceste produse în stare pură este necesară o rafinare prealabilă cu hidroxid de sodiu .

- Compușii cu sulf se elimină numai în mică proporție prin dizolvare și oxidare.

- Cu hidrocarburile parafinice și naftenice nu reacționează însă la proporții mici de substanțe ușor reacționabile, pot trece în gudronul acid, probabil prin emulsionare.

Rafinarea cu acid sulfuric depinde de următorii factori:

a) Concentrația acidului; diferă în funcție de natura fracțiunii de purificat și a scopului urmărit. În general, pe





măsură ce crește concentrația, efectele principale ale acidului trec succesiv prin fazele de neutralizare (la diluție mare), urmată de fazele de polimerizare, oxidare, sulfonare însoțită de dizolvare. Acidul cu concentrația sub 80% se întrebuintează la rafinarea benzinei de cracare termică întrucât elimină practic numai diolefinele; acidul cu concentrația peste 90% reacționează cu monoolefinele și aromaticele.

Deoarece oțelurile și fonta sînt atacate de acidul sulfuric cu concentrația sub 80% se preferă să se lucreze cu acid mai concentrat, pentru a se evita necesitatea construirii aparatelor din oțeluri speciale.

b) Proporția de acid depinde de natura produsului și de gradul de rafinare dorit; în mod obișnuit variază între 1,5-5%.

c) Temperaturile ridicate favorizează îndepărtarea hidrocarburilor nesaturate și aromatice, iar temperaturile joase sînt indicate pentru reducerea conținutului de compuși cu sulf și pentru îmbunătățirea culorii. Majoritatea benzinelor se rafinează la temperaturi cuprinse între -5 și -15°C; lampantul și white-spiritul la temperatura obișnuită sau chiar mai mare; uleiurile vîscoase, parafinele, cerezinele și vaselinele la temperaturi ridicate (este mai preferabil să se reducă viscozitatea prin diluare cu o fracțiune ușoară, decît să se ridice prea mult temperatura).

d) Timpul de contact variază cu materia primă supusă tratării și cu natura sistemului de agitare realizat pentru contactarea celor două faze (agitare mecanică, centrifugală, pneumatică etc).

Rafinarea cu acid sulfuric este urmată de tratarea cu hidroxid de sodiu care urmărește îndepărtarea substanțelor acide: acid sulfuric rezidual, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, mercaptani, fenoli, acizi grași, naftenici etc. Neutralizarea este îngreuiată de hidroliza sărurilor formate, în special a naftenatilor și de formarea emulsiilor, mai ales în cazul uleiurilor. Prin scăderea temperaturii și creșterea concentrației soluției alcaline hidroliza naftenatilor este micșorată. Pentru neutralizarea uleiurilor se folosesc, însă, concentrații mari și temperaturi ridicate, deoarece concentrațiile mici favorizează emulsionarea.

Din cauza stabilității lor aceste emulsii pot cauza pierderi însemnate și reduc capacitatea instalațiilor, de aceea în

ultimul timp, neutralizarea uleiurilor se realizează din ce în ce mai mult pe cale uscată (cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  sau contactare cu pământ decolorant).

În practica industrială, instalațiile de rafinare cu acid sulfuric și hidroxid de sodiu pot fi cu funcționare periodică sau continuă; în general se urmărește și separarea prealabilă a acizilor naftenici care au multiple utilizări (la fabricarea detergenților și a săpunurilor, a sicativilor, a dezemulsionanților, ind. tăbăcăriei etc); se lucrează după următorul flux tehnologic (Fig. II.16) .

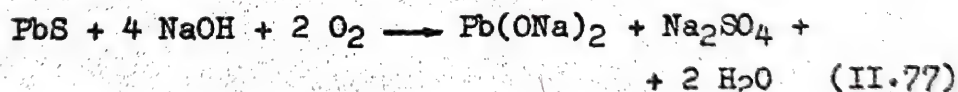
Intrucât rafinarea cu acid sulfuric și hidroxid de sodiu elimină numai o parte din compușii cu sulf conținuți în produsele petroliere, aceasta este combinată cu alte metode utilizate în acest scop, dintre care amintim: tratarea cu plumbit de sodiu, cu clorură cuprică sau cu hipoclorit.

#### II.4.11.2. Rafinarea cu plumbit de sodiu.

Este cunoscută și sub denumirea de procedeul Doctor și constă în tratarea fracțiunii petroliere cu o soluție de plumbit de sodiu (litagră și hidroxid de sodiu) în prezența unei cantități minime de sulf elementar, cu scopul de a transforma mercaptanii -care au acțiune corozivă și nocivă- în disulfuri care nu sînt corozive :



Soluția doctor utilizată se regenerează prin sulfalare de aer la 80-110°C ,



Procedeul prezintă inconveniente, întrucît există greutăți în dozarea corectă a sulfurii: un exces de sulf conduce la micșorarea susceptibilității benzinei față de tetraetil plumb, iar o proporție prea mică poate da naștere la emulsii stabile și la o separare dificilă a sulfurii de plumb. De aceea, procedeele moderne de doctorizare au înlocuit tratarea cu plumbit prin tratare cu sulfură de plumb (procedeul Petrico Loesap). În acest caz benzina se spală cu o soluție de hidroxid de sodiu (pentru eliminarea  $\text{H}_2\text{S}$  și a unei părți din RHS), apoi se introduce o anumită proporție de aer și se trece ascendent printr-o coloană în care se află un strat de sulfură de plumb :



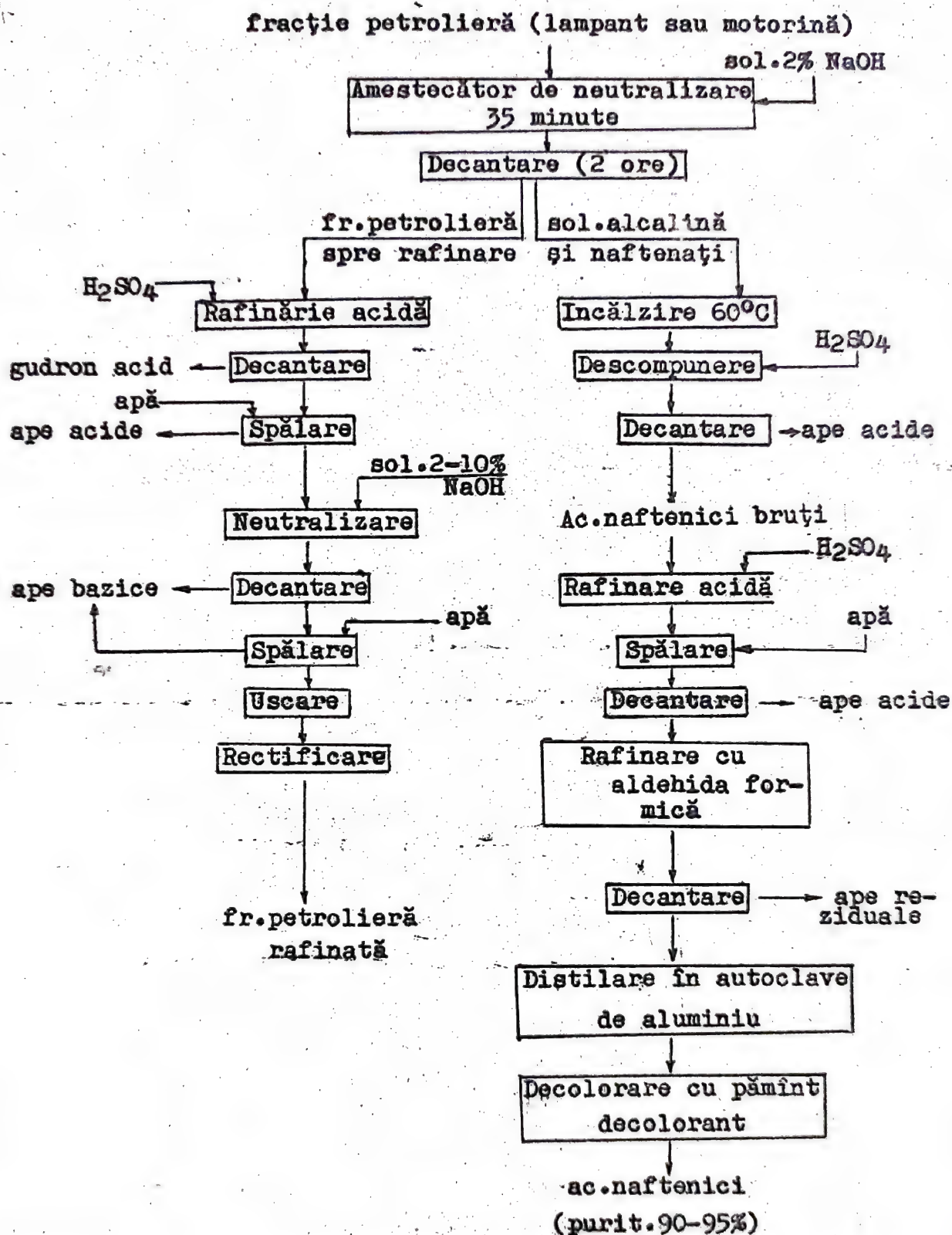
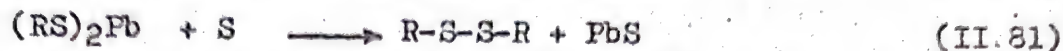
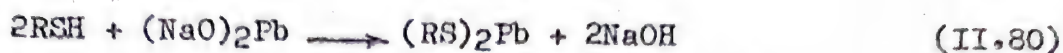
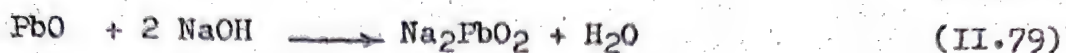
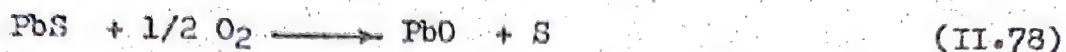


Fig.II.16. Fluxul tehnologic de separare a acizilor naftenici și rafinare cu acid sulfuric și hidroxid de sodiu a fracțiunilor petroliere.



Reacția globală, poate fi considerată reacția de oxidare a mercaptanilor cu oxigenul din aerul injectat în benzină, cu formare de disulfuri și apă.

#### II.4.11.3. Rafinarea cu hipoclorit de sodiu.

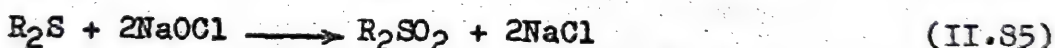
Unele fracțiuni, deschise la culoare, pentru îndepărtarea compușilor cu sulfură, se pot supune unei rafinări suplimentare cu hipoclorit.

Când condițiile de lucru sînt moderate mercaptanii sînt transformați în disulfuri, iar cînd condițiile sînt energice, atît mercaptanii cît și disulfurile sînt transformate în acizi sulfonici:



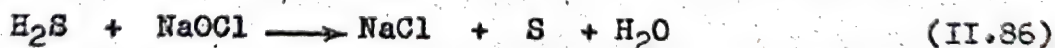
Acizii sulfonici sînt solubili în apă și deci se îndepărtează din fracțiunea petrolieră.

Sulfurile alchilice sînt oxidate mai energic trecînd în sulfoxizi sau sulfone :



care, de asemenea, pot fi îndepărtate prin spălare.

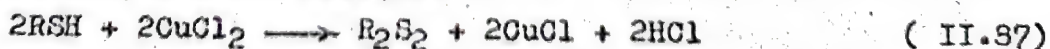
Tiofenii nu sînt oxidați de soluțiile de hipoclorit, hidrogenul sulfurat este transformat în sulf, care rămîne în distilat :



După purificare, produsul petrolier se tratează cu pămînturi decolorante și se redistilă.

#### II.4.11.4. Rafinarea cu clorură cuprică.

Are drept scop, de asemenea, de a transforma mercaptanii în disulfuri, conform reacției :



Regenerarea reactivului se efectuează prin oxidare cu aer sau oxigen :





Contactarea cu clorură cuprică se poate face prin tratarea benzinei printr-un strat de granule de pământ decolorant impregnat cu clorură sau prin contactare cu soluția acesteia, sau cel mai bine cu nămol de pământ cupric cu apă.

Proporția necesară de aer (procedeul Perce) sau de oxigen (procedeul Linde) se injectează în curentul de benzină și de nămol care se recirculă în sistem.

#### II.4.11.5. Hidrofinarea.

##### II.4.11.5.1. Chimismul hidrofinării.

Hidrofinarea este un proces de rafinare prin hidrogenare catalitică, care s-a dezvoltat relativ recent, pe de o parte datorită necesităților unei purificări avansate a fracțiunilor petroliere utilizate ca materii prime în procesele de cracare și reformare catalitică (pentru a proteja catalizatorii), iar pe de altă parte datorită faptului că în rafinării a început să apară un mare disponibil de hidrogen, din procesele de reformare.

Totodată, extinderea hidrofinării a fost determinată și de necesitatea reducerii conținutului de sulf și azot din combustibilii pentru motor, pentru a micșora astfel efectele corozive, iar în cazul benzinelor a mări concomitent susceptibilitatea la etilare.

Importanța actuală a procesului de hidrofinare poate fi ilustrată prin creșterea rapidă a capacităților industriale, puse în funcțiune pe plan mondial (în 1965: 180 mii tone anual, în 1973: peste 300 mii tone anual), atingând în țări cu industrie de prelucrare a țițeiului dezvoltată circa 25% din capacitatea totală de prelucrare.

Produsele supuse hidrofinării sînt, în prezent, benzinele (circa 60% din capacitatea instalațiilor existente) și distilatele medii (circa 20%). Se suppose, de asemenea, operației de hidrofinare: parafina, extractele aromatice, uleiurile, combustibili de reactor și în ultimul timp se aplică și la desulfurarea combustibilului greu.

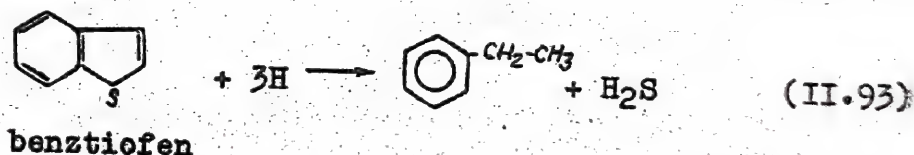
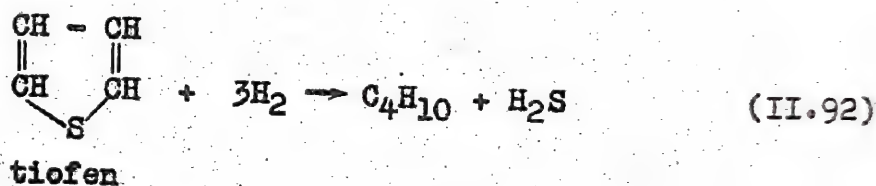
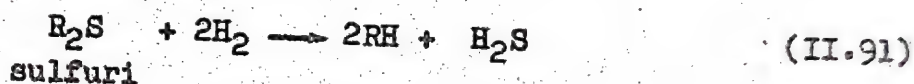
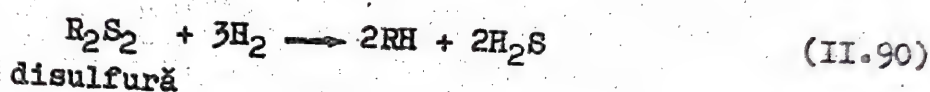
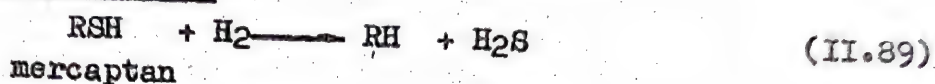
În țara noastră, capacitatea totală de hidrofinare prezintă un nivel similar cu cel mondial, fiind de circa 20% din capacitatea totală de prelucrare a țițeiului. Procesul de hidrofi-

nare a benzinelor și a motorinelor a cunoscut o largă aplicare începînd din 1967, iar introducerea hidrofinării uleiurilor este prevăzută pentru viitorul apropiat.

Chimismul hidrofinării cuprinde reacții de hidrogenoliză a legăturilor C-O; C-S; C-N și C-C; de hidrogenare a dublelor legături conjugate sau izolate și de hidrogenare a ciclului aromatic.

Principalele reacții tipice ale unor compuși cu sulf, azot și oxigen sînt următoarele :

- Compuși cu sulf:



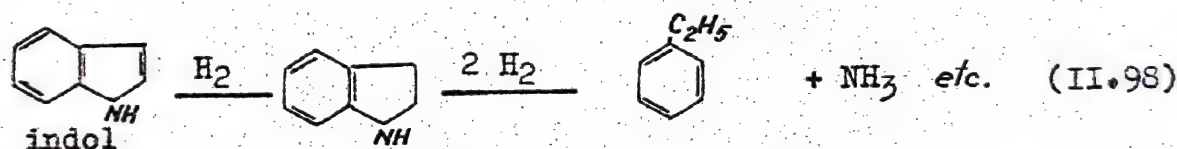
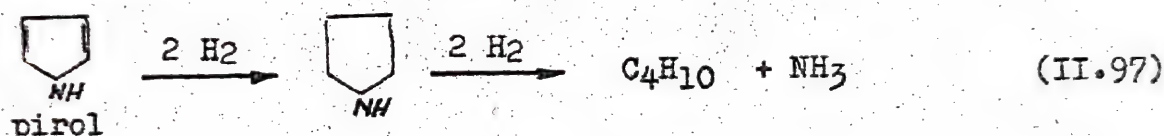
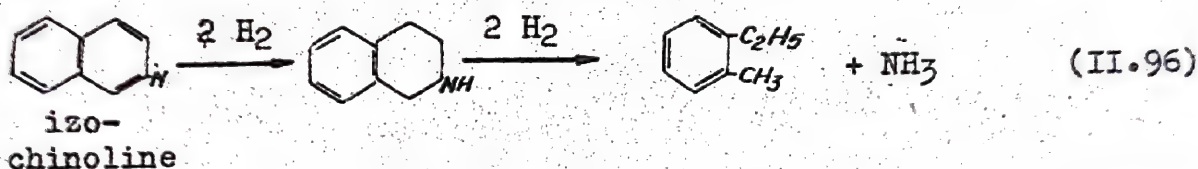
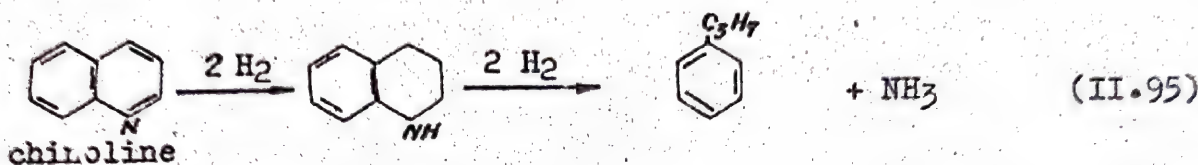
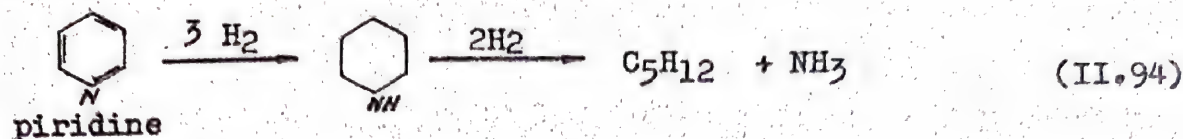
Fiind reacții de hidrogenare, desulfurarea este exotermică, cu călduri de reacție de ordinul a 20-60 Kcal/mol, deci procesul va fi favorizat de micșorarea temperaturii. Din studiile termodinamice efectuate s-a ajuns însă la concluzia că într-un domeniu foarte larg de temperaturi (25-600°C) reacțiile de desulfurare pot decurge practic complet, dacă hidrogenul este prezent în cantitate stoechiometrică.

- Compuși cu azot.

Deși conținutul de azot în fracțiunile petroliere este mult mai redus decît cel de sulf, eliminarea acestor compuși este deosebit de importantă, în special, în cazul cînd acestea sînt folosite drept materii prime în procese catalitice. Hidrofinarea constituie cea mai eficientă metodă de îndepărtare a acestor compuși.



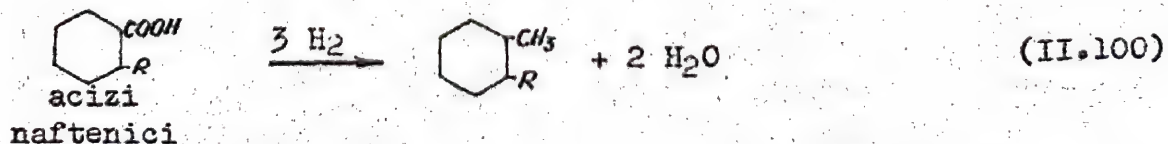
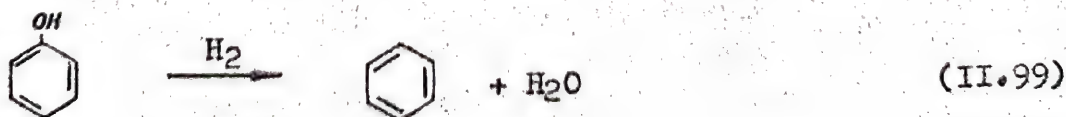
Reacțiile tipice de hidrogenaliză a principalilor compuși cu azot sînt:



S-a constatat că eliminarea compușilor cu azot este mai dificilă decît aceea a compușilor cu sulf și că prezența compușilor cu azot influențează defavorabil eliminarea compușilor cu sulf, pe cînd prezența compușilor cu sulf favorizează eliminarea compușilor cu azot.

- Compușii cu oxigen.

Prin ruperea legăturii C-O, compușii respectivi sînt transformați, în general, în hidrocarbura corespunzătoare și apă, de exemplu:



Compușii fenolici și acizii naftenici, afară de reacția de hidrogenaliză a legăturii C-O, pot suferi reacții de decarboxilare prin ruperea legăturii C-C vecinei grupei COOH sau OH.

Moleculele complexe (asfaltene și rășini) — hidrocarburi cu masă moleculară mai mică + H<sub>2</sub>O (II.101)

Reactivitatea compușilor cu oxigenul este în general mai mare decât a compușilor cu sulf și azot, mai puțin reactive fiind rășinile și asfaltenele.

#### -Compușii organo-metalici.

Îndepărtarea acestor compuși constituie un obiectiv tot atât de important ca și îndepărtarea compușilor cu sulf și azot, datorită caracterului lor de otrăvuri pentru procesele de reformare catalitică. Se îndepărtează depunându-se pe catalizator sub formă de combinații complexe.

#### -Hidrocarburile nesaturate

Prin hidrofinare se urmărește și o saturare mai mult sau mai puțin avansată a hidrocarburilor nesaturate :



Conversia de echilibru este funcție de structura hidrocarburi nesaturate, de temperatură și de presiunea parțială a hidrogenului. În toate cazurile dialchenele conjugate sînt puternic hidrogenate, alchenele mai puțin hidrogenate, hidrogenaliza compușilor cu sulf ocupînd o poziție intermediară. În condițiile practice de lucru, la o eliminare de 80% a sulfului dintr-un distilat de cracare, s-a hidrogenat sub 30% din olefine. S-a constatat, de asemenea, că prezența compușilor cu sulf inhibă reacția de hidrogenare a olefinelor și că alchenele la rîndul lor, pot executa o acțiune de frînare a desulfurării, însă în mai mică măsură.

Explicația acestui fenomen constă în ocuparea preferențială a centrelor active a catalizatorului de către combinațiile cu sulf.

Există însă și ipoteze că cele două tipuri de reacții se desfășoară pe centre active diferite, fapt care ar explica selectivitățile diferite ale unor catalizatori.

#### -Hidrocarburile aromatice.

Transformarea hidrocarburilor aromatice monociclice și policiclice, prin hidrogenare parțială, este urmărită numai în



procesele de hidrotratare a motorinelor în scopul măririi cifrei cetanice și a uleiurilor în scopul ridicării indicelui de vîscozitate.

În condițiile obișnuite de hidrofinare hidrocarburile aromatice nu sînt afectate.

#### II.4.11.5.2. Factorii de hidrofinare.

Principalii factori care influențează hidrofinarea sînt: compoziția și proprietățile fizico-chimice ale fracțiunii petroliere, natura și caracteristicile catalizatorului, temperatura, presiunea, raportul hidrogen/hidrocarbură, viteza de volum și tipul de construcție a reactorului.

#### Catalizatorii de hidrofinare.

Dintre elementele catalitice de hidrogenare numai un număr restrîns pot fi utilizate în procesul de hidrofinare și anume: Ca, Mo, Ni și W; catalizatorii consacrați în practică fiind pe bază de oxizi sau sulfuri de Co și Mo sau Ni și Mo pe suport de alumină activată.

Activitatea și selectivitatea catalizatorilor de hidrofinare depind de: cantitatea de componente active, de raportul dintre componentele active, de natura și caracteristicile suportului și de tehnologia de fabricație. În general, catalizatorii industriali de tip Co-Mo conțin 3-5% CoO și 11-15% MoO<sub>3</sub>, ceea ce înseamnă un raport atomic cuprins între 0,4 și 0,8. Catalizatorii de tip Mo-Ni sînt mai puțin activi decît cei de Co-Mo.

Catalizatorii de hidrofinare sînt caracterizați printr-o durată mare de funcționare (1-8 ani) în condiții de exploatare normale. Pierderea activității, în timpul exploatării, se poate datora: otrăvirii permanente sau temporare, precum și degradării fizico-mecanice.

Otrăvirea permanentă depinde în mare măsură de elementele cu acțiune nocivă conținute în materia primă (Na, Ni, V).

Otrăvirea temporară constă în depunerea de cocs pe catalizator, otrăvirea lui putînd fi restabilită prin regenerare; totodată depunerea de cocs poate fi prevenită sau micșorată prin mărirea presiunii parțiale a hidrogenului în zona de reacție. Regenerarea catalizatorului se realizează prin oxidare în curent de aer diluat cu gaz inert, la temperaturi de 600-620°C, după o perioadă de funcționare de 4 luni pînă la 1 an.

### Temperatura.

Influentează foarte mult desfășurarea procesului de hidrofinare..

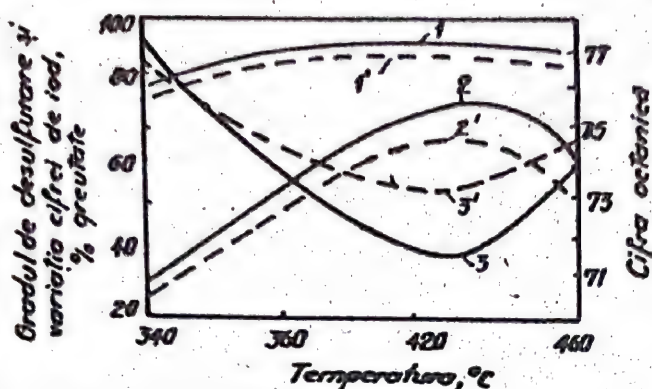


Fig.II.17. Influența temperaturii asupra calității benzinei de cracare catalitică hidrofinată. 1,1'-compuși cu sulf 2,2'-hidrocarburi nesaturate; 3,3'-cifra octanică

Asigurarea selectivității procesului, cât și protejarea catalizatorului impune conducerea procesului de hidrofinare la temperaturi de 300-425°C, în condiții de reacție pe cât posibil izoterme.

Presiunea influențează nu numai echilibrul și viteza reacțiilor, dar și viteza de difuziune a reactanților în porii catalizatorilor, precum și raportul vapor/lichid și timpul de contact cu catalizatorul. Este rațional să se folosească la hidrofinare presiuni de 10-50 at în funcție de materia primă, de catalizatorul utilizat și de scopul urmărit în proces.

Raportul hidrogen/materie primă influențează gradul de vaporizare a materiei prime și presiunea parțială a hidrogenului. Creșterea acestui raport duce la o îndepărtare mai completă a compuşilor cu sulf, oxigen, azot, la saturarea alchenelor și a hidrocarburilor aromatice.

În instalațiile de hidrofinare nu se introduce hidrogen pur, ci se recirculă gaze cu un conținut de 60-90% H<sub>2</sub>; cantitatea de gaze recirculate variind în limite foarte largi : de la 100 m<sup>3</sup>N/m<sup>3</sup> materie primă lichidă (pentru benzine hidrofinat ușor) până la 2.000 m<sup>3</sup>N/m<sup>3</sup> pentru produse grele.

Viteza volumetrică variază, de asemenea, în limite mari: pentru produse ușoare se lucrează cu viteze volumetrice de 2-10 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h, iar pentru cele grele de 0,5-2 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h.

Consumul de hidrogen este funcție de natura reacțiilor



din proces, fiind cuprins, în general, între 15-200 m<sup>3</sup>N/m<sup>3</sup> materie primă lichidă.

#### II.4.11.5.3. Instalații industriale.

Hidrofinarea fracțiunilor petroliere este realizată în mai multe variante tehnologice, în funcție de calitatea materiei prime, cunoscute în tehnică sub diverse denumiri comerciale: Unifinig, Sulfinig, Ultrafinig etc., dar care diferă puțin între ele din punct de vedere constructiv. În figura II.18 se prezintă schema de principiu a unei instalații de hidrofinare a benzinei:

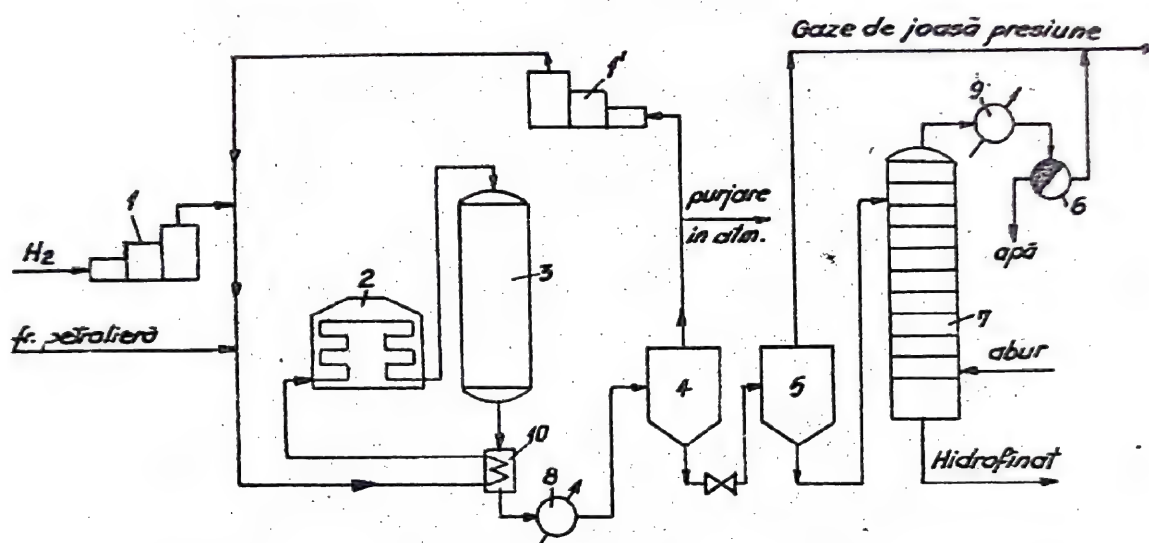


Fig.II.18 Schema tehnologică a unei instalații de hidrofinare a benzinei.

1,1'-compresor; 2-cuptor tubular; 3-reactor; 4,5,6-separatoare; 7-coloană de rectificare (striper); 8,9-răcitoare; 10-schimbător de căldură.

#### II.4.11.5.4. Autohidrofinarea.

Autohidrofinarea este o variantă a procesului de hidrofinare ale cărei particularități constau în aceea că hidrogenul necesar reacțiilor de purificare se formează direct în proces prin dehidrogenarea cicloalcanilor prezenți în materia primă. Procesul poate fi aplicat cu succes unei game largi de materii prime, de la benzine până la motorine cu punct final de fierbere 360°C și este folosit în cazul în care nu se dispune de gaze.



bogate în hidrogen de la reformarea catalitică. În prezent, însă, scopul principal al autohidrofinării este desulfurarea distilatelor grele, din țițeiuri sulfuroase, cu un conținut de sulf peste 1% greutate, în vederea lărgirii gamei de materii prime pentru obținerea de combustibil Diesel.

Realizarea procesului, impune un regim tehnologic care să asigure un echilibru între hidrogenul produs prin reacțiile de dehidrogenare a cicloalcanilor și cel consumat, prin reacțiile de hidrogenaliză a compușilor cu sulf. Alegerea acestui regim este dificilă, deoarece reacțiile de dehidrogenare sînt favorizate de temperaturi înalte și presiuni joase, în timp ce hidrogenaliza necesită presiuni parțiale mari de hidrogen.

Pînă în prezent, pe plan mondial s-au pus în funcțiune patru instalații de autohidrofinare (în Anglia și Franța), utilizînd instalații cu strat fix de catalizator - oxizi de cobalt și molibden, pe suport de alumina activată cu acid fluorhidric - cu următorul regim tehnologic: temperaturi de 400-430°C, presiuni 3,5-14 at, raport gaze materie primă de 300-400 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, viteză volumetrică 1-5 h<sup>-1</sup>. Aceste condiții asigură un grad de desulfurare de 60-90%, depinzînd de conținutul în sulf al materiei prime.

În fig.II.19 este reprezentată schema unei instalații industriale de autohidrofinare.

#### II.4.11.6. Rafinarea prin extracție cu solvenți selectivi.

##### II.4.11.6.1. Generalități.

Procesul de extracție lichid-lichid a fost aplicat pentru prima oară de Lazăr Edeleanu în scopul îmbunătățirii calităților de ardere a lampantului, folosind drept solvent bioxidul de sulf lichid. Ulterior, procesul de extracție cu solvenți selectivi a fost extins, fiind aplicat în industrie în special pentru separarea unor clase de hidrocarburi (aromate, olefine, naftene sau alcani) care fierb în același interval de temperatură și care prin alte procedee: rectificare, distilare azeotropă, cristalizare etc, nu se pot separa în condiții economice.

Pentru studierea procesului de rafinare cu solvenți selectivi se consideră că fracțiunea petrolieră este formată din două părți, partea solubilă și insolubilă (de exemplu hidrocarburi aromatice și nearomatice) și deci sistemul format de a-



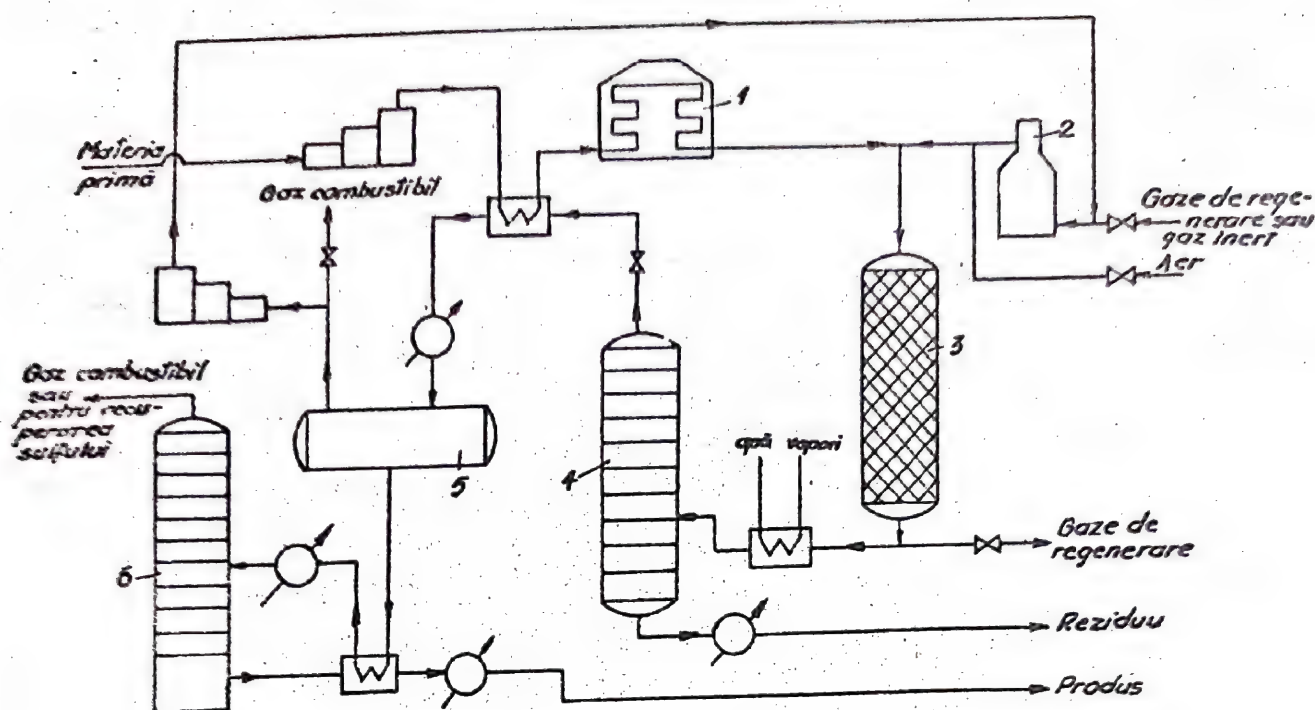


Fig.II.19 Schema unei instalații de autohidrofinare

1- cuptor tubular; 2- cuptor pentru gaze de recirculare;  
3-reactor; 4-coloană de fracționare; 5-rezervor; 6-coloană  
de stabilizare; 7-compresor pentru gaze de recirculare.

ceasta și solvent poate fi reprezentat în diagrame termare (vezi partea I, p.310).

În funcție de natura fracțiunii petroliere supusă rafinării, ca și din considerații economice, în practica industrială se folosesc un număr mare de solvenți dintre care cităm: bioxidul de sulf, furfural, fenol, crezoli, chlorex (diclor-eter), nitro-benzen, propan, metil-etil-cetonă, dietilenglicolul, N-metil pirolidona, dimetil-sulfoxidul, sulfolanul (bioxid de tetrahidrofuran), morfolina (tetrahidro 1,4-oxazină), N-formilamida etc.

În vederea modificării selectivității și a coeficientului de distribuție se utilizează uneori adausul unor cantități mici dintr-un al doilea component - denumit codizolvent - care formează cu solventul o soluție omogenă. Codizolventul cel mai des utilizat este apa, care se folosește în cazul multor solvenți: fenol, furfural, dietilenglicol, morfolină etc. Acest tip de

proces se numește uzual extracție cu amestec de dizolvanți.

În ultimul timp, pentru a se obține produse cât mai pure s-a elaborat și procesul de extracție fracționată, respectiv extracția lichidă cu mai multe echilibre, în care se folosesc doi dizolvanți diferiți, relativ nemiscibili. Un astfel de procedeu, cunoscut în tehnică sub denumirea "Duo-sol" se aplică, în special, uleiurilor viscoase și a celor reziduale folosind drept solvent un amestec de fenoli (30-50% fenol și 50-70% crezoli) și propan. Propanul dizolvă, de preferință, hidrocarburile parafinice, pe când fenolii dizolvă aromaticile polinucleare și asfaltul; temperatura de lucru fiind de 40-60°C.

În practică, operația de extracție se poate realiza în instalații care funcționează după principiul echi-curent sau în contra-curent.

Extracția în același curent, respectiv contactarea cu solvent proaspăt a rafinatelor formate în fiecare echilibru se aplică atunci când se urmărește numai obținerea de rafinate pure, fără a interesa calitatea extractului.

Extracția în contracurent este cea mai generală; se realizează în coloane și implică introducerea solventului și a fracțiunii petroliere la extremitățile extractorului. De multe ori însă, în vederea obținerii unui extract cât mai concentrat, extracția în contracurent utilizează reflux de extract la baza coloanei de extracție; în acest caz fracțiunea petrolieră se introduce pe la mijlocul coloanei de extracție.

Din punct de vedere al îndepărtării dizolventului din soluția de rafinat și extract se întâlnesc următoarele trei cazuri:

a) Solventul are punctul de fierbere mai scăzut decât al fracțiunii petroliere: în acest caz solventul este îndepărtat pe la capul coloanelor de rectificare. Avantajul constă în îndepărtarea ușoară a solventului, iar dezavantajul este consumul mare de energie calorică, în cazul când rația de dizolvent/fracțiune petrolieră este mare.

În unele cazuri îndepărtarea solventului se realizează prin distilare azeotropă.

b) Solventul are punctul de fierbere mai ridicat decât al fracțiunii petroliere; pe la capul coloanelor de rectificare se vor separa hidrocarburile conținute în extract sau rafinat. Deoarece soluția de rafinat conține o proporție mică de solvent, uneori acesta poate fi îndepărtat și prin spălare cu apă. Consu-



mul de căldură necesar evaporării rafinatului și extractului este relativ mic, dar îndepărtarea hidrocarburilor este mai dificilă din cauza diferenței relativ mici dintre punctele de fierbere.

În acest caz trebuie realizată regenerarea periodică a solventului.

c) Punctul de fierbere al solventului este cuprins între limitele de distilare ale fracțiunii petroliere: în această situație se utilizează un alt solvent (nepolar) cu care se extrag hidrocarburile din soluția de extract; de exemplu: în cazul utilizării ca solvent a bioxidului de sulf lichid, se utilizează ca dizolvant secundar o fracțiune de petrol parafinos, denumită uzual ulei de spălare.

Economicitatea procesului depinde în mare măsură de cantitatea de solvent de reextracție necesară. De asemenea, trebuie ținut seama și de faptul că este necesară regenerarea periodică a solventului în care se face extracția propriu-zisă.

Clasificarea și studierea procedeelor de rafinare prin extracție selectivă se poate face fie după natura solventului folosit, fie în funcție de natura fracțiunii petroliere; în cele ce urmează ne vom referi pe scurt la cea de a doua variantă.

#### II.4.11.6.2. Solventarea benzinelor.

Se aplică în special benzinelor de reformare cu scopul de a separa fracțiuni cu cifră octanică ridicată, pentru benzină auto și de aviație, și pentru a obține hidrocarburi aromatice pure.

Până în prezent, cei mai utilizați solvenți fiind: bioxidul de sulf lichid, dietilen-glicolul (DEG), sulfolanul și N-metil pirolidona (NMP), condițiile de lucru și gradul de recuperare a aromatelor sînt prezentate în tabelul II-19.

Intrucît solventarea cu dietilen-glicol este utilizată pe plan mondial în circa 50 instalații industriale, precum și la noi în țară, în fig. II.20 se prezintă schema tehnologică principială a acestui procedeu, deși se pare că nu se va mai extinde în viitor fiind deja înlocuită parțial (chiar în cadrul aceleiași instalații) cu extracția cu sulfolan sau cu N-metil pirolidonă. Alți solvenți care probabil vor avea o deosebită importanță în viitor sînt: formil-morfolina (procedeu elaborat de firma italiană SNAM-Progetti) monometil-formamida

(procedeul Mofex-RDG), dimetil-sulfoxidul și carbonatul de metil

Tabelul II.19. Solventarea benzinelor de reformare catalitică

Condiții de lucru	Proced. Edelea- nu	Proced. Udex	Proced. Shele	Proced.. Arosolvan
Solvent	SO <sub>2</sub> lichid	DEG	Sulfo- lan	NMP
Temperatura de extrac- ție, °C	- 30	150	100	20
Conținut de apă în sol- vent, % greutate	-	6-15	0,5-1,5	10-20
Rația de dizolvant, părți greut.	3-5,3	16-20	5,5-6,5	5,5-6,0
Rația de reflux, părți greut.	-	0,8-1,0	0,1-0,2	0,2-0,9
Rația de redizolvant, părți greut.	0,5-0,9	-	-	-
Numărul de echilibre teoretice	3-5	6-8	10-12	20-30
Concentrația aromatelor în extract (liber de sol- vent), % greut.	93-95	82-85	77-80	-
Recuperarea aromatelor:				
Global, %	96-98	95	97	>98
Benzen, %	95-98	98-99	99,9	>99
Toluen, %	98-99	97-98	98-99	98-99
Xileni, %	97-98	87-88	88-92	95-98

#### II.4.11.6.3. Solventarea fracțiunilor de petrol și motorină.

Are drept scop principal obținerea rafinatelor cu cali-  
tăți superioare de ardere; extractele pot servi drept componen-  
te pentru combustibili de tractoare și ca materie primă pentru  
fabricarea negrului de fum. Solvenții cei mai utilizați sînt:  
bioxidul de sulf și furfurotul.

La extracția cu bioxid de sulf lichid se lucrează la  
temperaturi cuprinse între -5 și -15 °C și cu rații de solvent  
1/1-2/1. (în greutate) în funcție de natura fracțiunii supuse  
rafinării și de calitățile urmărite ale produselor finale. În  
majoritatea cazurilor coloanele de extracție sînt prevăzute



cu material de umplură, deși în ultimul timp se folosesc și extractoare cu discuri rotative. Indepărtarea solventului din rafinat și extract se realizează în mai multe trepte (3-4) la presiuni diferite, în funcție de recuperarea de căldură dorită.

Furfurolul este un bun solvent, în special, în cazul motorinelor provenite din țițeiuri parafinoase, la care rafinarea cu bioxid de sulf nu dă rezultate bune. Se lucrează la temperaturi de 40-100°C și cu rații de solvent de 0,7/1-1/1. Calitatea produselor finite este mult modificată de condițiile de realizare a procesului; mărirea rației de solvent, a temperaturii și a conținutului de apă conduc la scăderea randamen-

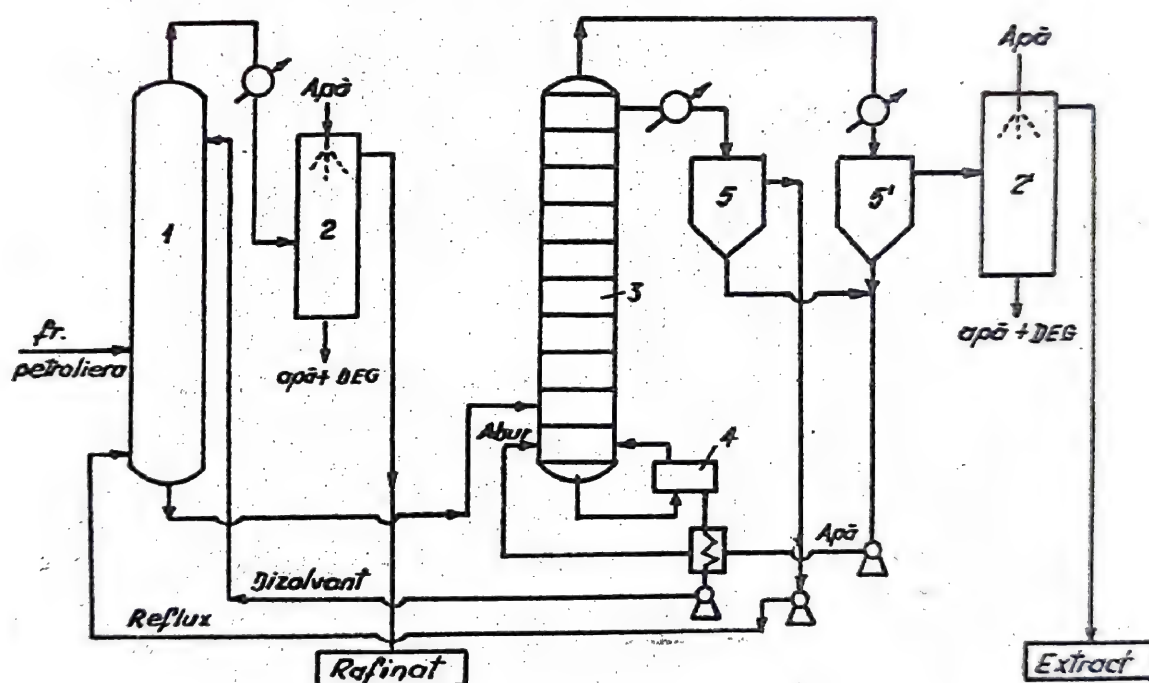


Fig.II.20. Schema tehnologică a unei instalații de extracție cu DEG.

1- coloană de extracție; 2,2'-coloane de spălare cu apă; 3-coloană pentru distilarea extra-sului (striper); 4-fierbător; 5,5'-separatoare.

tului de rafinat și a concentrației aromatelor în extract,duc totodată la ridicarea indicelui Diesel a rafinatului și la mărirea gradului de recuperare a aromatelor (fig. II.21).

Intrucât, în ultimul timp, pe plan mondial s-a constatat o creștere a necesităților de naftalină - care în mod curent

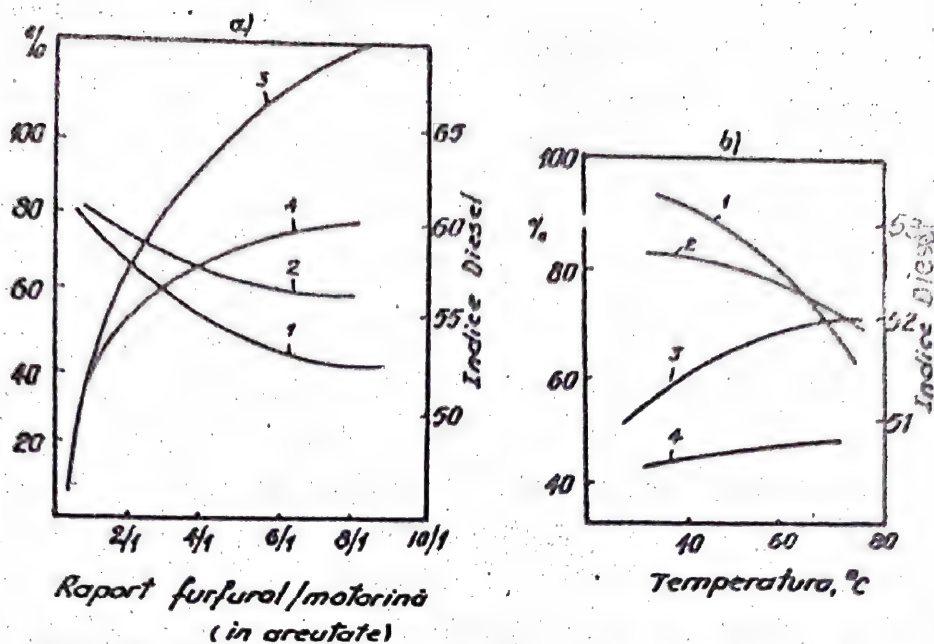


Fig. II.21 - Influența rației de solvent (a) și a temperaturii (b) la rafinarea motorinei cu furfural.  
1-randament de rafinat; 2-hidrocarburi aromatice în extract; 3-indicele Diesel al rafinatului; 4-gradul de separare a aromatelor.

se produc prin prelucrarea gudronului rezultat la pirogenarea cărbunilor - s-au studiat și posibilitățile de separare a unor concentrate aromatice biciclice din petrolul de cracare catalitică (limite de fierbere 200-300°C).

Separarea concentratelor alchil-naftalenice de alchilbenzeni reprezintă însă o operație dificilă din cauza selectivității reduse a solvenților cercetați. Cele mai bune rezultate, pînă în prezent, s-au obținut folosind extracția cu amestec de doi solvenți: SO<sub>2</sub>-n heptan. Problema se află încă în stadiul de cercetare, pe plan mondial existînd o singură instalație industrială de acest tip.

#### II.4.11.6.4. Solventarea uleiurilor.

Deși pînă nu de mult, prin această operație se urmărea numai obținerea unui rafinat cu calități superioare, astăzi și extractele reprezintă produse valoroase putînd fi utilizate ca materii prime la fabricarea negrului de fum, a detergentilor sau a plastifiantilor pentru cauciuc.

Rafinarea modernă a uleiurilor minerale și a reziduurilor de la distilarea în vid a păcurii implică mai multe etape:

- dezasfaltizarea;



- solventarea propriu-zisă;
- deparafinarea.

a) Dezasfaltizarea.

A fost elaborată inițial pentru prelucrarea reziduurilor de la distilarea în vid. Aceste reziduuri conțin o cantitate apreciabilă de uleiuri grele, cu viscozitate mare, care sînt componente utile pentru fabricarea unor lubrefianți și care nu pot fi separați prin distilare întrucît necesită temperaturi înalte, ce conduc la descompuneri termice.

În prezent dezasfaltizarea s-a extins mult, această operație fiind practic indispensabilă la prelucrarea păcurii în vederea obținerii uleiurilor minerale. Ea se bazează pe faptul că propanul lichid dizolvă selectiv uleiurile separîndu-le astfel de asphalt și de unele hidrocarburi policiclice. Operația se realizează la temperaturi de 50-60°C, presiuni de 20-50 at și cu rații de solvent de 1:4. Randamentul în ulei dezasfaltizat și calitatea acestuia pot varia în limite foarte largi, în funcție de natura materiei prime și de condițiile de lucru. Paralel cu dezasfaltizarea are loc și îndepărtarea compușilor cu sulf și azot (pînă la 66%) și cel de metale (cu aproximativ 90%). Soluția de ulei se supune apoi încălzirii la 125-160°C pentru îndepărtarea propanului și reîntoarcerea sa în circuit.

b) Solventarea.

Fracțiunile dezasfaltizate și uleiurile minerale brute rezultate la distilarea în vid se supun în continuare operației de rafinare cu solvenți selectivi cu scopul de a îndepărta hidrocarburile aromatice. Dintre diverșii solvenți cercetați cei mai utilizați sînt: furfurotul, fenolul, amestecul de propan, fenoli și crezoli precum și bioxidul de sulf lichid care este utilizat în special la solventarea unor uleiuri deschise la culoare (uleiuri albe).

În cele ce urmează ne vom referi, pe scurt, numai la rafinarea cu furfurol. Aceasta se realizează în coloane prevăzute cu talere perforate și material de umplură format din inele ceramice; în ultimul timp, au început să fie utilizate și extractoare cu discuri rotative sau extractoare centrifugale. Proporția de furfurol este de 1,3-2 p (în greutatea) față de uleiurile ușoare și de 6 p în cazul uleiurilor reziduale grele. Temperatura la capul coloanei de extracție este de 90-110°C la rafinarea uleiurilor ușoare și de 130-145°C pentru cele grele,

iar temperatura la baza coloanei este cu  $45^{\circ}\text{C}$  mai mare decât cea de la vârful acesteia. Prezența apei în furfural, deși mărește selectivitatea procesului, micșorează sensibil puterea de dizolvare a solventului, ceea ce conduce la o înrăutățire a calității rafinatului. Recuperarea furfuralului din soluția de rafinat (conține 10-15% furfural) și extract (80-90% furfural) se face prin distilare și stripare cu abur (fig. II.22).

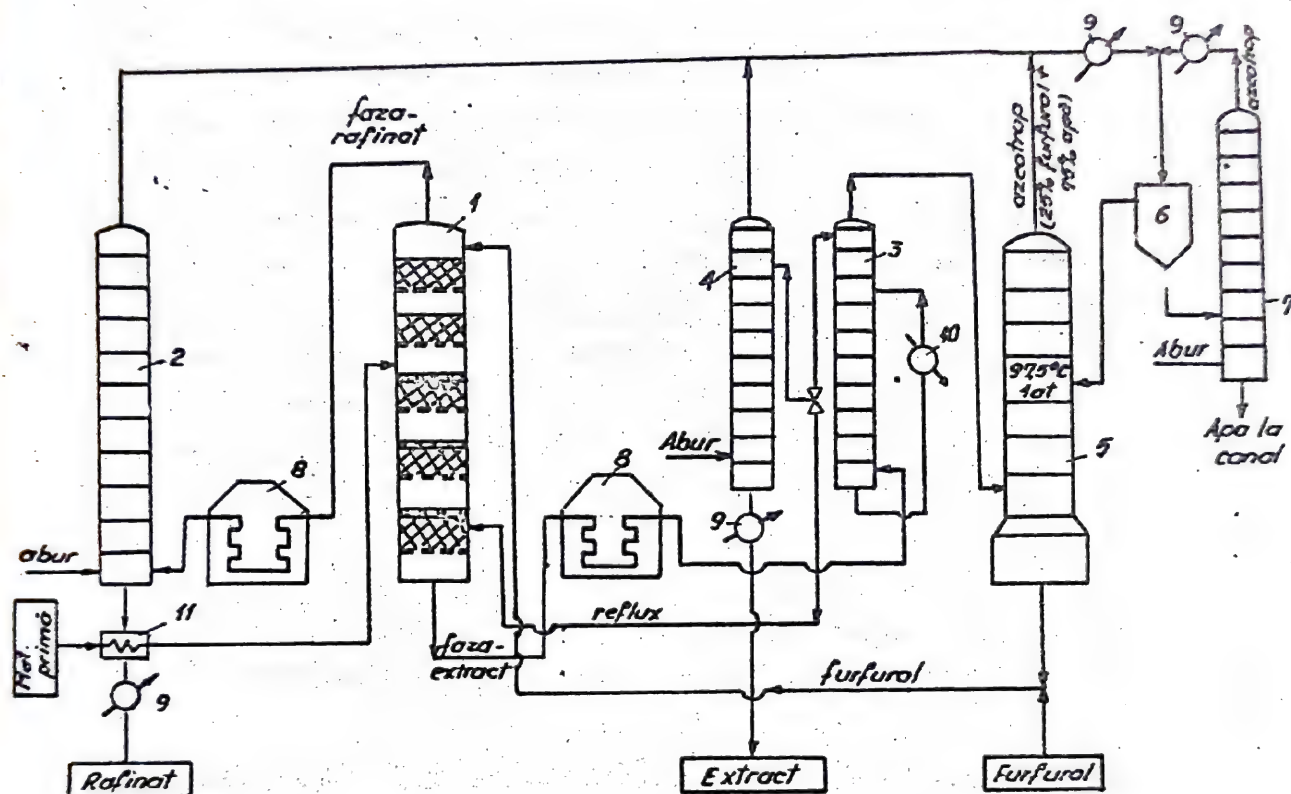


Fig.II.22 - Schema tehnologică a instalației de rafinare a uleiurilor cu furfural.

- 1-coloană de extracție; 2-coloană pentru îndepărtarea furfuralului din rafinat; 3-coloană de separare pentru faza extras; 4-striper pentru extract; 5-dezhidratator pentru furfural; 6-separator; 7-coloană pentru recuperarea furfuralului prin distilare azeotropă; 8-cuptoare tubulare; 9-răcitoare; 10-preîncălzitoare; 11-schimbătoare de căldură.



e) Deparafinarea.

Uleiurile obținute din țițeiuri parafinoase trebuie să fie supuse în continuare operației de deparafinare, pentru a le micșora temperatura de congelare și deci a permite curgerea uleiului la temperaturi scăzute.

Produsele care se separă la deparafinare pot fi împărțite în două categorii :

-Parafină propriu-zisă care se separă sub formă de cristale bine distincte din fracțiunile de ulei cu viscozitate mică; este formată din hidrocarburi cu 18-32 atomi de carbon, conținând circa 90% n-alcani, 8% izo-alcani și 1,2% cicloalcani.

-Parafină microcristalină, considerată impropriu parafină amorfă, provenită din uleiuri cu viscozitate mare; este cunoscută în tehnică sub denumirea de cerezină, denumire dată inițial numai produsului rezultat la rafinarea ozocheritei (ceară de petrol). Cerezinele diferă de parafine atât prin compoziția lor chimică - sînt formate, în special, din izo-alcani și cicloalcani - precum și prin faptul că au greutate moleculară, densitate și indice de refracție mai mare.

Operația de deparafinare se poate realiza prin mai multe metode dintre care cele mai folosite în industrie sînt: cristalizarea la temperatură scăzută și separarea în prezență de solvenți selectivi.

Separarea parafinei prin cristalizare la temperatură scăzută.

Pentru ca uleiul parafinos să se poată prelucra ușor și bine prin cristalizare la temperatură scăzută și separare în filtre prese trebuie să îndeplinească două condiții:

- Uleiul trebuie să aibă o viscozitate mică, cuprinsă între 1,6-1,7<sup>o</sup>E la 50<sup>o</sup>C care să permită o filtrare rapidă.
- Cristalele de parafină să fie mari, bine formate, ca să nu astupe porii pînzelor filtrante.

Din aceste considerente, această metodă se poate aplica fracțiunilor ușoare de ulei parafinos, conducînd la obținerea de parafină. De cele mai multe ori fracțiunea uleioasă este răcită și filtrată în două trepte: prima între 15 și 0<sup>o</sup>C, iar a doua la temperaturi sub -18<sup>o</sup>C. Răcirea directă la temperatură scăzută conduce la formarea unui material foarte consistent care opune rezistență mare în circulație.

Uleiul rezultat la filtrare poate fi separat în mai multe

fracțiuni de diferite viscozități, iar parafina brută, obținută sub forma unor turte, este un amestec de parafină și ulei, de consistență moale pînă la solidă, în funcție de natura și proporția celor două componente.

#### Deparafinarea în prezență de dizolvanți.

Se aplică uleiurilor viscoase, la care cristalele de parafină nu se pot forma și separa ușor. Prin adăugarea unui solvent viscozitatea uleiului se reduce și deci formarea cristalelor de parafină și separare lor este favorizată. Solventul folosit trebuie să fie complet miscibil cu uleiul la temperatura de filtrare (sau centrifugare) și să nu dizolve cristalele de parafină. Pentru deparafinarea uleiurilor se poate folosi fie un singur dizolvent (propanul, benzina, triclor-etena, diclor-etanul), în care caz sînt necesare temperaturi scăzute de cristalizare și separare, fie un amestec de dizolvanți care permit condiții mai moderate de lucru. Amestecul de dizolvanți este format din solventul propriu-zis (benzenul sau toluenul) și dintr-un antidizolvent (în special metil-etil-cetona). Metoda este mult utilizată în tehnică fiind cunoscută sub denumirea de deparafinare cu metil-etil-cetonă (MEC). Recent s-a elaborat și procedeul de deparafinare cu 1,2-diclor-etan și clorură de metilen, cunoscut sub denumirea "Di-me". Clorura de metilen este un dizolvent pentru ulei, iar 1,2-diclor-etanul un precipitant al parafinei.

Separarea cristalelor se realizează prin centrifugare la deparafinarea cu benzină și cu derivați clorurați și prin filtrare, folosind filtre rotative, la deparafinarea cu propan și cu MEC. Separarea solventului din soluția de ulei se realizează prin distilare în mai multe trepte și cînd condițiile o permit, în ultima treaptă prin stripare cu abur.

#### II4.11.6.5 Obținerea parafinei și a cerezinei comerciale.

După cum s-a văzut, la deparafinarea uleiurilor rezultă cantități importante de parafină brută, cunoscută sub denumirea de petrolatum sau gaci de aceea pînă în anul 1950 parafina se obținea numai ca subprodus la fabricarea uleiurilor minerale. Astăzi însă, parafina este atît de mult solicitată încît se obține ca produs principal; pentru aceasta se supun deparafinării fracțiuni petroliere corespunzătoare, care apoi sînt prelucrate prin cracare sau hidrocracare. Intrucît parafina brută conține cantități apreciabile de ulei pentru obținerea parafinei și a cerezinei comerciale este necesară, în continuare, operația de



dezuleiere și rafinare.

Dezuleierea. Parafina rezultată prin filtrare în filtre prese se dezuleiază prin sudație. Această operație constă în încălzirea lentă a turtei de parafină (gaci) până la circa 500°C când uleiul și parafinele cu punct de topire coborât se topesc ușor și se pot separa prin scurgere. Această metodă se utilizează în țara noastră la rafinăria din Cîmpina.

Cerezina avînd o capacitate de reținere pentru ulei mult mai mare decît parafina, dezuleierea sa (uneori și a unor categorii de parafine) se realizează numai în prezența dizolvanților. Procedeele cele mai răspîndite folosesc propanul lichid, amestecul de bioxid de sulf și benzen sau MEC în amestec cu benzen și toluen, de obicei în aceeași proporție ca și pentru deparafinarea uleiurilor.

De asemenea, pentru dezuleierea parafinei cu solvenți pot fi utilizate aceleași instalații ca și la deparafinarea uleiurilor. Prin această metodă se pot obține cerezine cu un conținut de ulei sub 0,5% și parafine cu sub 0,1% ulei.

Rafinarea parafinei și a cerezinei se realizează în majoritatea cazurilor, prin tratare cu pămînturi decolorante. Uneori, în prealabil, se face și o tratare cu acid sulfuric concentrat, iar pentru neutralizare, în acest caz, se folosește carbonat de sodiu praf, care se amestecă cu pămîntul decolorant. În ultimul timp, a început să se utilizeze și metoda de rafinare prin hidrofinație.

În funcție de compoziție și gradul de rafinare utilizat, culoarea produselor obținute variază de la alb transparent pînă la castaniu închis. Parafinele obținute au un punct de topire între 40-60°C, iar cerezinele între 50-95°C. Se livrează sub formă de plăci sau bare de diferite dimensiuni, în greutate de maxim 10 Kg. Parafinele și cerezinele sînt folosite la fabricarea cerurilor, luminărilor, cerii de parchet, cremei de ghetă, la impregnarea chibriturilor, la fabricarea hîrtilor și a țesăturilor parafinate, ca material electroizolant, la captușirea vaselor cu acid fluorhidric, în industria chimică la fabricarea acizilor grași etc.

#### II.4.11.7. Rafinarea prin adsorbție.

Rafinarea prin adsorbție constituie, în mod obișnuit, o completare a celorlalte metode de rafinare ( rafinare chimică

sau cu solvenți selectivi). Se aplică, în special, uleiurilor, parafinelor și cerezinelor pentru a îndepărta produsele colorate sau a celor puțin stabile care ar putea conduce la colorarea acestor produse în timp. În trecut, s-a aplicat pe scară largă și la rafinarea în fază de vapori a benzinelor de cracare termică.

Dintre adsorbantii utilizați în mod curent, în practica industrială (vezi partea I, pag. 268) în rafinarea produselor petroliere se utilizează pământurile decolorante și bauxitele, la care capacitatea de adsorbție scade în următoarea ordine: compuși organici cu oxigen, azot și sulf > hidrocarburi poliaromatice > diolefine > monoolefine > monoaromatice > naftenice > parafinice.

În practică, rafinarea pe această cale se poate realiza prin percolare sau prin contactare.

Percolarea este cea mai veche metodă de decolorare a uleiurilor, ea constă în trecerea acestuia printr-o coloană cu umplutură cu pământ decolorant, fin măcinat (granulație 0,25-0,6 mm). Temperatura variază între 20-100°C în funcție de viscozitatea uleiului și de timpul necesar de contact. Purificarea este cu atât mai bună cu cât temperatura și granulația adsorbantului este mai mică; totuși, nu se pot folosi granulații prea fine deoarece conduc la necesitatea unor presiuni ridicate și a unui debit scăzut. Îndepărtarea particulelor de ulei reținute între granulele pământului decolorant se realizează prin spălare cu benzină, iar regenerarea pământului uzat prin calcinare.

Rafinarea prin contactare constă în amestecarea uleiului cu cantitatea necesară de pământ decolorant și încălzirea amestecului la temperaturi cuprinse între 150-350°C, urmată de filtrare sau de separare prin distilare. În acest caz se utilizează un pământ decolorant cu o granulație mult mai fină (0,07-0,1 mm). Eficiența purificării depinde de temperatură, de proporția și activitatea pământului, de timpul de contact, de natura uleiurilor și de metoda de rafinare utilizată în prealabil. În general, ridicarea temperaturii, mărirea raportului adsorbant/ulei și a timpului de contact conduce la rezultate mai bune. Regenerarea pământului uzat, este o operație dificilă, practic nerentabilă prin metodele cunoscute. Recuperarea uleiului și reactivarea pământului prin tratarea acestuia cu un amestec de alcool etilic și benzen readuce pământul la activitatea sa ini-



țială, însă implică investiții și cheltuieli de exploatare mari.

În afară de metodele prezentate, în ultimii ani, s-au elaborat o serie de metode de rafinare selectivă folosind adsorbanti sintetici - silicagel și diverși aluminosilicați - care permit o adevărată fracționare a uleiului. Totodată, aceste metode, care se realizează de cele mai multe ori cu strat mobil de adsorbant, permit prelucrarea unui sortiment mai larg de țițeiuri în vederea obținerii de uleiuri minerale cu calități superioare.

#### II.4.11.7.1. Separarea n-alcanilor pe site moleculare.

Separarea n-alcanilor din unele fracțiuni petroliere, cum sînt benzinele și petrolurile, prezintă o importanță deosebită întrucît pe de o parte conduc la obținerea de materii prime pentru fabricarea detergenților biodegradabili și a plastifiantilor, iar pe de altă parte la obținerea de benzine cu cifră octanică mai ridicată (se mărește conținutul de izo-alcani, ciclani sau hidrocarburi aromatice alchilate) la combustibili pentru turbo-reactoare (cu punct de congelare scăzut) și la dizolvanți cu un conținut mai ridicat de hidrocarburi aromatice.

Utilizarea sitelor moleculare tip 5 A, în acest scop, a condus la elaborarea mai multor procedee industriale - Isosiv, Molex, Parex etc - care diferă atît prin aparatura utilizată, cît și prin modul de realizare a operației de adsorbție - desorbție. Spre exemplu, în procedeul Parex (utilizat în RDG) fracțiunea petrolieră sub formă de vapori, antrenată de un gaz inert ( $H_2$ ) este adsorbită pe site moleculare în prealabil saturate cu n-pentan (acesta fiind folosit și ca desorbant). Gazul însoțitor ( $H_2$ ), n-pentanul și vaporii produsului deparafinat, rezultați la capul coloanei de adsorbție, sînt trecuți la separare; primele două componente fiind recirculate în instalație, iar fracțiunea deparafinată dirijată către secția de finizare pentru utilizare industrială. Instalația este prevăzută cu patru coloane de adsorbție-desorbție, astfel în timp ce în primele două coloane are loc adsorbția n-parafinelor, în următoarele două se realizează desorbția. Amestecul de n-parafine și desorbantul ( $n-C_5-H_{12}$ ) este, de asemenea, trecut la o coloană de distilare, pentru a separa n-parafinele și a recupera n-pentanul care este reîntors în circuit.

Folosind hidrogenul drept gaz purtător, nu numai că se asigură o durată lungă de utilizare și o activitate ridicată a sitei moleculare, dar se produce și o conversie a hidrocarburi-

lor nesaturate în componenți saturați, mărindu-se astfel randamentul în n-alcani.

În general, randamentul optim de separare este de circa 88%, iar cel maxim de 90%. Amestecul de n-alcani separat conținând hidrocarburile  $C_{10}-C_{13}$  și  $C_{14}-C_{18}$  și avînd o puritate de 95-98%, poate fi utilizat cu succes în fabricarea detergenților.

#### II.4.11.8. Rafinarea prin cristalizare aductivă.

Descoperirea unor noi clase de compuși, cunoscute sub numele de "aducți" și "clatrați" care provin din abilitatea unui component denumit "oaspete" de a se include în spațiul liber al structurii cristaline a altui component, denumit "gazdă", în momentul formării complexului respectiv, a constituit obiectul a numeroase cercetări, în special după 1950 cînd s-au întrevăzut largi posibilități de utilizarea lor în practică.

Aducții sînt compuși la care componentul gazdă formează goluri de tip canal, iar clatrații se caracterizează prin faptul că spațiul disponibil pentru incluziune se aseamănă cu o cavitate.

Studiile cu raze X au indicat că între componentul oaspete și gazdă forțele de legătură sînt de tipul legăturii de hidrogen și forțe Van der Waals; legăturile de tip ionic sau covalent nu participă la formarea acestor compuși, deci putem considera că produsele formate sînt solide cristaline, stabile în anumite condiții de temperatură, rezultate prin combinarea moleculelor unite spațial, fără afectarea sistemelor de legături ale componentelor.

Avînd în vedere ușurința formării și a descompunerii unor astfel de compuși ca și selectivitatea lor, de exemplu: ureea avînd diametrul interior al canalului de 5-5,5 Å<sup>0</sup> formează de preferință aducți cu molecule cu catenă lineară (n-alcani); tio-ureea cu diametrul canalului de 6,4-7,4 Å<sup>0</sup> va include preferențial izo-alcani și cicloalcani; cianurile și sulfocianurile bazice de nichel formează clatrați cu hidrocarburile aromatice etc, ambele clase de compuși au început să-și găsească o largă aplicare în procesele de separare și de analiză a fracțiunilor petroliere. Pînă în prezent, însă, la scară industrială, s-a extins numai cristalizarea aductivă cu uree, care se utilizează în diverse scopuri:



- Pentru mărirea cifrei octanice a benzinelor prin separarea n-alkanilor;

- Pentru micșorarea punctelor de congelare a unor uleiuri Diesel și a lubrefianților, prin formarea aducților cu ureea a hidrocarburilor ușor cristalizabile.

- La separarea și fracționarea unor amestecuri complexe de parafine, utilizate ca materii prime în industria petrochimică (detergenți, plastifianți, etc).

În general, procesul de cristalizare aductivă în prezența ureei este favorizat de creșterea lanțului parafinic linear; în condiții obișnuite de lucru formarea aducților fiind realizabilă în intervalul C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>. Aducția n-alkanilor cu un număr mai mic de atomi de carbon are loc numai la temperaturi scăzute (-78°C) și totodată aducții formați nu sînt stabili la temperatura obișnuită. De asemenea, formarea aducților cu n-alkanii C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> se realizează cu randamente mai mici și sînt mai puțin stabili. Uneori, pentru a favoriza formarea aductului este necesară adăugarea unor cantități mici de alcool metilic, metil-etil-cetonă, n-decan etc, care joacă rol de promotor sau activator. Rolul promotorilor în procesul de cristalizare aductivă nu este bine cunoscut, se afirmă că activatorii-solvenți curăță suprafața cristalului de uree de inhibitor și permit astfel pătrunderea catenei parafinice în rețeaua cristalină a ureei cu formarea aductului.

Cristalizarea aductivă cu uree se poate realiza prin următoarele procedee:

a) Contactarea fracțiunii petroliere cu soluție saturată de uree în prezența unui solvent cum ar fi: clorura de metilen, metanol, metil-etil-cetonă, metil-izobutil-cetonă, amestec de toluen și metil-etil-cetonă etc.

b) Tratarea fracțiunii petroliere cu uree solidă.

c) Percolarea fracțiunii petroliere printr-un pat fix de cristale de uree depusă pe un suport inert.

Descopunerea aducților formați poate fi efectuată prin:

a) Tratare cu dizolvanți (apă-abur) la temperatura de 60-70°C, cînd se separă concentratul parafinos și o soluție diluată de uree, ce pot fi separate pe baza diferenței de densitate. Descopunerea aducților este ușurată prin folosirea alcoolilor sau a soluțiilor diluate de acid clorhidric.

b) Extracția cu solvenți nepolari care dizolvă n-parafi-

nele și lasă ureea solidă; metoda este puțin utilizată în practică prezentînd pericolul blocării aparaturii.

c) Descompunerea termică, se aplică numai la compușii organici cu tensiuni mari de vapori.

În fig. II.23 se prezintă schema tehnologică a unuiu din cele mai răspîndite procedee de acest fel, elaborat de firma E-deleanu (RFG) care se poate aplica la majoritatea tipurilor de distilate petroliere. Acest procedeu implică patru etape principale: formarea aductului, separarea, descompunerea și recuperarea ureei și a solventului, efectuate în sistem continuu. Frațiunea petrolieră, diluantul ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) și soluția apoasă de uree (saturată la temperatura de  $70^\circ\text{C}$ ) în volume egale, sînt amestecate energetic într-un vas de reacție (1).

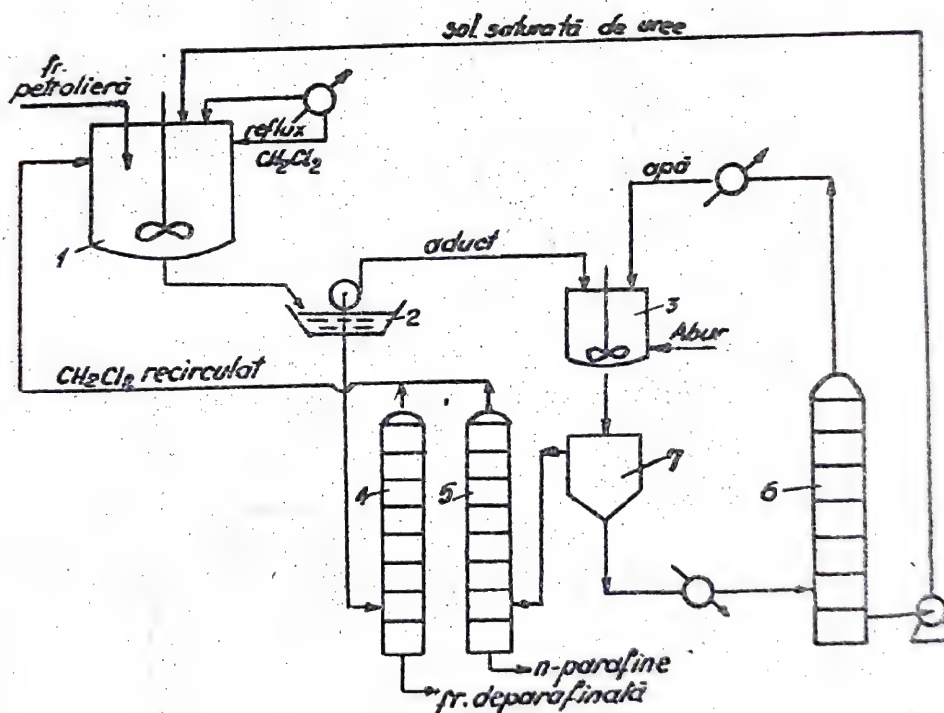


Fig.II.23 Schema instalației de deparafinare a fracțiunilor petroliere prin cristalizare aductivă.

Căldura degajată în timpul procesului de formare a aductului produce fierberea solventului ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), vaporii sînt condensati și lichidul reîntors în reactor sub formă de reflux, în acest fel în reactor se menține temperatura optimă de  $35-45^\circ\text{C}$ . Din



reactor, produsele sînt trecute la filtrare (2); soluția formată din fracțiunea petrolieră deparafinată și dizolvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) este trecută la coloana de recuperare a solventului (4), iar aductul de la filtru se spală cu solvent (pentru separarea picăturilor antrenate) și apoi este introdus în vasul de descompunere (3) unde se tratează cu abur direct, temperatura ridicîndu-se la  $750^\circ\text{C}$ . Concentratul parafinos format, după separare prin decantare (7) de soluția apoasă de uree, este trecut în coloana (5) pentru separarea solventului, iar faza apoasă este concentrată prin distilare (6). Soluția concentrată de uree, completată cu cantitatea necesară, este reîntoarsă în circuit.

În cazul cînd principalul obiectiv este acela de a se obține n-parafine cu puritate ridicată, folosite la fabricarea detergentilor, aductul obținut în prima fază de filtrare este adus la o consistență mai ridicată, într-un vas de amestecare, unde se continuă cristalizarea prin răcire treptată la  $15-25^\circ\text{C}$  și apoi este trecut pe un al doilea filtru, unde se separă ultimele urme de fracțiune petrolieră antrenată.

Consumul de utilități pe tona de materie primă pentru producerea n-parafinelor  $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$  este prezentat în tabelul: II.20.

Tab.II.20 Consumul de utilități, la obținerea unei tone de n-parafine  $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$ , prin cristalizare aductivă.

Utilități	Unit.de măsură	n-parafine purit. 85%	n-parafine purit. 95%
abur	Kg	650	800
uree	"	2	2
solvent	"	2	2
apă de răcire	$\text{m}^3$	30	40
energie electrică	Kwh	15	20

Metoda de deparafinare a produselor petroliere prin cristalizare aductivă prezintă avantajul că operația se poate efectua la temperaturi convenabile și că nu necesită îndepărtarea compuşilor cu sulf și azot din produsul petrolier, însă prezintă marele dezavantaj că necesită manipularea unor cantități mari de substanțe (în compoziția aductului intră 3,3 p (în gre-

utate uree față de hidrocarburi) și deci o aparatură voluminoasă, respectiv investiții mari. Totodată, în faza actuală de cercetare, metoda de deparafinare prin cristalizare aductivă nu poate fi aplicată uleiurilor foarte viscoase, întrucât în acest caz se încetinește viteza de reacție și este îngreuiată separarea fazelor. De aceea, în prezent metoda de cristalizare aductivă este utilizată în unele țări (URSS, SUA, RFG, China, Japonia etc) ca o completare a metodei de rafinare cu solvenți selectivi în cazul obținerii de uleiuri fluide cu puncte de congelare foarte joase (sub  $-40^{\circ}\text{C}$ ), folosite în climate reci și pentru obținerea de n-parafine utilizate ca materii prime în industria petrochimică; și la noi în țară se fac studii intense pentru introducerea acestei metode în practica industrială.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Ababi V., Mihăilă Gh. - Manual de lucrări practice de Tehnologie chimică generală; p.I-a, p.IV-a; Univ."Al. I. Cuza", Iași.
2. Alexander S.H., Shurden J.D. - Progrese în prelucrarea țițeiului. Ed.tehnică, București, 1966.
3. Bondarenko B.I. - Instalații de cracare catalitică. Ed.tehnică, București, 1960.
4. Cernojukov N.J., Obreadcikov S.N. - Chimia țițeiului și a gazelor din țiței. Ed.tehnică, București 1951.
5. Cernojukov N.J. - Tehnologhia pererabotki nefi i gaza, Izdatelstvo himia.Moscv, 1966, vol.3.
6. Creangă C. - Curs de chimia țițeiului. Ed.didactică și pedagogică, București 1961.
7. Drimuș I., Spiliadis A., Stoica R. - Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Ed.tehnică, București, 1962, pag.350-355.
8. Feyer S., Precup I. - Aditivi pentru uleiuri minerale. Ed.tehnică, București, 1964.
9. Florescu M. - Industria chimică și petrochimică din România. Ed.tehnică, București, 1972, pag.10, 131-148.
10. Heinglein F.A. - Chemical Technology. Pergamon Press, London, 1969, pag.572-578.
11. Iovu M. - Industarii chimice. Ed.didactică și pedagogică, București, 1972, pag.165-200.



12. Kirk E.R., Othmer E.D. - Encyclopedia of chemical technology. The interscience encyclopedia, Inc. New-York, 1953, vol.10, pag.88-227.
13. Moukhenov P.I., Kouznetov A.D., ș.a. - Technologie chimique générale. Edit.Ecole supérieure, Moscou, 1969, pag. 435-459.
14. Nenițescu C.D. - Chimie organică. Ed.didactică și pedagogică, București, 1973, vol.I, pag.408-412.
15. Nicolescu I.V., Ababi V., Kulcsar C. - Tehnologie chimică generală. Ed.tehnică, București, 1960, pag. 227 - 298.
16. Popa A., Corlățeanu E. - Tehnologie chimică generală, Partea I-a, Centru de multiplicare.Univ. "Al.I.Cuza" Iași, 1975.
17. Rașeev S., Ionescu C. - Reformare catalitică. Ed.tehnică, București, 1962.
18. Rașeev S. - Procese distructive în prelucrarea țițeiului. Ed.tehnică, București, 1964.
19. Rădulescu Gh.A. - Proprietățile țițeiurilor românești. Ed. Academiei RPR, 1961.
20. Rădulescu Gh.A. - Fabricarea uleiurilor lubrifiante. Ed. tehnică, București, 1965.
21. Scondac I., Boroș M. - Tehnologia proceselor chimice-Industria petrolieră și petrochimică. Lit. Univ.din Craiova, 1973, pag.3-78.
22. Shreve N.R. - Chemical Engineering Series.Mc.Graw-Hill, Book-company, Third Edition, London, 1967, pag.738-777.
23. Stephenson M.P. - Introduction to the Chemical Process Industries.Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1966, pag.179-200.
24. Tunescu R.C. - Tehnologia țițeiului. Ed.didactică și pedagogică, București, vol.I, 1962.
25. Volfković I.S., Egorov A.P., Epstein A.D. - Tehnologie chimică generală. Ed.didactică, București, 1955, vol.I, pag.211-248.
26. Welther E., Ionescu C., Ionescu-Fayer S., Trujanschi-Ghionea E. - Hidrofinare și hidrocracare. Ed. tehnică, București, 1967.

27. Winnacker K., Weingaetner - Tehnologie chimică organică. Ed. tehnică, București, 1958, pag. 289-396.
28. Wiseman P. - An Introduction to Industrial Organic Chemistry, Applied Science Publishers LTD - London, 1972, pag. 27-60.
29. C.D.I.C.P. - Scheme petrochimice moderne, 1968, partea I-a, pag. 40-44; partea II-a, pag. 84-88.
30. x x x Manualul inginerului chimist, vol. V, Ed. tehnică, București, 1957, pag. 416-546.
31. x x x Lexiconul tehnic român. Ed. tehnică, București, 1965, vol. 17, pag. 199-209.
32. x x x Anuarul statistic R.S.R. - Direcția centrală de statistică, București, 1974.
33. x x x Revista de chimie, 26, 1975, p. 514, 644, 707, 792, 802.
34. x x x Revista de chimie, 27, 1976, p. 67, 90.



### CAPITOLUL III

#### CHIMIZAREA GAZULUI METAN

##### III.1 Generalități.

Tara noastră este una din cele mai bogate țări din lume în zăcăminte de gaze naturale, situându-se pe locul patru în producția mondială, după SUA, URSS și Canada.

Existența gazului metan a fost sesizată cu mulți ani înainte, menționându-se existența "focurilor vii" în diferite centre ale țării. Insemnări din anul 1672 arată că în Transilvania s-au făcut unele încercări de captare a metanului, dar care au rămas fără rezultat. Exploatarea primului zăcămint de gaz metan a început în anul 1908 când s-au făcut primele sonde la Sărmășel; s-a reușit să se aprecieze rezervele zăcămintului și proprietățile calorice ale metanului. În același an au început exploatarea la Zău de Cîmpie, Șincai, Soroș și Copșa Mică, iar în 1909 metanul este folosit pentru alimentarea localității Bazna.

Cercetările geochimice și chimice au dus la concluzia că metanul este de origine organică și s-a format prin transformarea chimică a unor substanțe predominant vegetale. Se apreciază că regiunile bogate în metan au fost regiuni de sedimentare a unor cantități importante de vegetație acvatică, supuse apoi unor procese chimice anaerobe. Cele mai favorabile condiții de formare a metanului în roci sedimentare au existat în zona domurilor din partea centrală a Podișului Transilvaniei.

În funcție de evoluția exploatării și poziția geografică a sondei, aria Podișului Transilvaniei a fost împărțită în patru zone:

- zona de nord: Sărmășel, Zău de Cîmpie, Șincai și Puini dintre care ultimul dom a fost valorificat după 1944;
- zona centrală: Soroș, Nou Săsesc, Cetatea de Baltă, Deleni, Bazna și Copșa Mică;
- Zona de est care cuprinde domurile Nadeș, Sîngeorgiu

de Pădure, Cristuru Seculesc, Miercurea Nirajului, Teleac, Dumbrăvioara și Corunca;

- zona de sud, cu un singur dom productiv și anume cel de la Ilimbav.

În prezent metanul a fost descoperit în cantități mai mici în Vestul Podisului Moldovei, în unele zone din Subcarpații Munteniei și din Cîmpia Română (Gura Suții, Mănești, Vlădeni, Mărgineni, Videle, Urziceni, Balta Albă etc) și în împrejurimile Craiovei.

Producția de metan din țara noastră a început de la cantități foarte mici în anul 1913 și anume 113.000 m<sup>3</sup>, crește la 20 mil.m<sup>3</sup> în 1914 și ajunge la 266 mil.m<sup>3</sup> în anul 1927; capta-rea cunoscînd cel mai înalt ritm de creștere în anii construcției socialiste (Tab.III.1).

Tab.III.1 Producția de gaz metan din R.S.România

Anul	Producția milioane,mc	Anul	Producția miliarde,mc
1913	0,113	1950	3,350
1914	20,000	1960	10,330
1918	71,000	1965	17,452
1927	266,000	1970	20,000
1939	348,000	1974	24,217
1948	1200,000	prevederi 1980	26,000

Pe teritoriul țării noastre există o rețea de conducte care înlesnesc transportul metanului. Astfel, dacă în anul 1958 metanul se distribuia în partea centrală a Transilvaniei printr-o conductă în lungime totală de 182 km, în 1974 lungimea conductelor de distribuție a depășit 6525 Km, fiind folosit în 410 localități din majoritatea absolută a județelor. S-au construit și unele conducte magistrale: magistrala de est, magistrala de nord și magistrala de vest.

Ca materie primă, gazul metan din țara noastră prezintă avantajul că are compoziție de obicei invariabilă și puritate ridicată (98-99% CH<sub>4</sub>, 0,2-0,8% N<sub>2</sub>, 0,8-0,9% O<sub>2</sub> și 0,001% He), ceea ce permite o prelucrare chimică directă, fără prelucrare prealabilă de separare și purificare; necesită investiții mici pentru instalații și nu impune cheltuieli pentru depozitare.





Tab.III.2 Caracteristicile negrului de fum obținut din metan

Caracteristicile negrului de fum												
Procedeu de fabricație	Tipul de negru de fum	Diametrul mediu al particulelor, $\mu$	Supraf. speci- fică, $m^2/g$	Compoz. elementară			Materii volatile % greut.	Cenușa %	pentru prelucrare cauciuc		Culoarea gr.Cabot	Puterea de colorare relativă
				C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			Rezist. la rupere, Kg/cm <sup>2</sup>	Alungirea relativă, %		
I.Procedeu canalelor	1.pentru vopsele si emailuri	290	86,6	88,61	0,86	10,53	7-14	urme	-	-	74	400
	2.pentru cauciuc	300	100,6	93,3	0,60	3,5	5-6	urme	160-170	600-700	80	370
II.Procedeu furnalelor lungi	1.conductiv	515	53,5	99,0	0,60	0,40	0,9	0,60	-	-	-	350
	2.dispersat	350	87	99,54	0,34	0,12	1,4	0,60	-	-	92	290
	3.semiactiv	615	44,5	99,2	0,55	0,40	0,9	0,60	100-110	550-700	102	206
III.Procedeu furnalelor scurte	1.semiactiv	-	20,5	99,0	0,23	0,27	0,78	0,02	95-105	700-800	102	206



Înainte de cel de al doilea război mondial, metanul era folosit drept combustibil în câteva uzine mici din Transilvania, iar în industria chimică doar pentru obținerea negrului de fum (la Copșa Mică) și a citorva derivați (la Mediaș și Tîrnăveni).

În prezent, din metan se obține o gamă largă de produse (fig.III.1), iar pentru viitor se prevede o gospodărire mai judicioasă a rezervelor de metan, prin dirijarea în cea mai mare parte a acestora, spre industria chimică.

### III.2. Negrul de fum.

#### III.2.1. Compoziție, proprietăți, clasificare.

Valorificarea metanului în negru de fum este una din cele mai vechi, dar totodată și mai neeconomice metode de chimizare, de aceea în prezent, s-a trecut la obținerea sa din metan în amestec cu fracțiuni petroliere sau fracțiuni uleioase antracene.

Negru de fum se prezintă sub formă de pulbere foarte fină, cu un conținut de 88-99 % C; 1-5 % umiditate; 0,14-11 % materii volatile și maximum 0,7 % cenușă. Prima caracteristică distinctivă a diverselor tipuri de negru de fum o constituie metoda de fabricare (tab. III.2). În general, orice sort de negru de fum este caracterizat de 4 proprietăți esențiale și anume : dimensiunea particulelor, structura, suprafața specifică și condiția de suprafață. Teoretic aceste 4 caracteristici permit realizarea unui număr infinit de combinații și în consecință, de sorturi de negru de fum. În mod curent se folosesc circa 9 sorturi diferite între ele prin dimensiunea particulelor (tab. III.3)

Tab. III.3. Clasificarea negrului de fum.

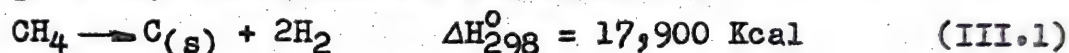
Tipul	Dimensiunea particulelor, $\text{A}^\circ$
EPC (S 300) Essy Processing channel	150 - 200
SAT (N 110) Super Abrasion Furnace	200
ISAF (N 220) Intermediate Super Abrasion Furnace	220- 280
HAF (N 330) High Abrasion Furnace	280 - 350
FEF (N 550) Fast Extruding Furnace	500 - 600
GPF (N 660) General Purpase Furnace	600 - 650
SRF (N 770) Semi Reinforcing Furnace	650 - 900
FT (N 880) Fine Thermal	1500 -2000
MT (N 990) Medium Thermal	3000 -4500

Mai mult de 95 % din producția mondială de negru de fum este utilizată în industria de prelucrare a cauciucului (proprietățile fizice a diverselor sorturi fabricate în R.S.România sînt prezentate în tab. III.4) restul fiind consumat într-o varietate mare de domenii dintre care cele mai importante sînt : pigment în industria de lacuri și vopsele, în industria poligrafică pentru cerneluri de tipar și tușuri, ca substanță adsorbantă, în electrotehnică ca material termoizolant și pentru confecționarea de electrozi, perii și rezistențe, la prepararea unor emailuri, mase plastice sau tipuri de hîrtie etc.

### III.2.2. Metode de obținere din gaze naturale.

#### III.2.2.1. Considerații teoretice.

Principalele procedee de fabricare a negrului de fum se bazează pe reacția de disociere a metanului :



După forma sub care carbonul poate lua parte în reacție : amorf, diamant, grafit  $\alpha$  sau  $\beta$  s-au calculat următoarele valori ale căldurii de disociere ( $4H_{298}^0$ ) : 20,300; 18,220; 17,860 și 18,110 Kcal/mol. Studii recente, la microscopul electronic, au arătat că la fabricarea negrului de fum atomii de carbon nu se orientează în nici una din cele trei forme tipice solide ale carbonului, ci urmează o orientare apropiată de rețeaua de grafit, cu formare de cristalite care reprezintă o treaptă intermediară a orientării atomilor de carbon între starea amorfă și cea cristalină. Pentru  $4H_{298}^0$ , cel mai adesea, se folosește în calcule valoarea 17,900 Kcal/mol.

Considerînd curba variației energiilor libere ale disocierii metanului în carbon și hidrogen (fig.III.2) se constată că

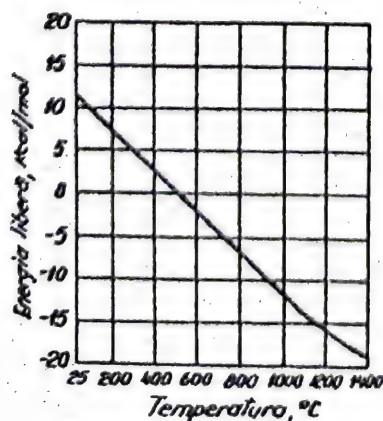


Fig.III.2 Diagrama variației energiei libere la disocierea  $\text{CH}_4$  în C și  $\text{H}_2$ .

la 200°C,  $\Delta G^0$  are valoarea 8,1, devine nul la 550°C și ajunge la valori negative din ce în ce mai mari cu creșterea temperaturii.



Tab.III.4. - Negru de fum pentru industria cauciucului, proprietățile diverselor  
tipuri fabricate în R.S.România (conform STAS 101-71)

Tipul Caracteristici	MPG	ISAF	ISAF-HS	HAF-LS	HAF	HAF-HS	FEP	SRF-I	SRF-II	SRP
Reziduu pe site cu latura ochiului de 0,055 mm, % max. 0,200 mm, % max.	0,10 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,05 0,0010	0,03 0,0010	0,03 0,0010	0,05 0,0010
Pierderi la 105°C, % max.	3,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	0,6	0,6	1,0
Substanțe volatile, % max.	5,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cenușă, % max.	0,06	0,35	0,35	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7	0,06
Sulf total, % max.	0,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,5	1,5	1,5
Extract în acetonă, % max.	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5
pH	3... 4	8... 9	8... 9	8... 9	8... 9	8... 9	8... 9	9... 10	9... 10	7,5-8,5
Masa volumetrică aparentă, g/dm <sup>3</sup> , min.	330	310	300	380	330	310	310	290	280	260
Supraf. specifică, m <sup>2</sup> /g, min.	90	105	100	80	80	80	45	29	23	24
Indice de adsorbție, mg I/g	85-110	115-135	120-140	80-95	80-95	80-95	40-50	30-50	25-35	16-35
Indice de adsorbție de DEP, cm <sup>3</sup> /100 g	90-110	100-120	123-135	70-85	95-110	115-125	110-125	55-75	65-80	60-85

Disocierea metanului în negru de fum și hidrogen ar putea avea loc chiar la temperaturi relativ joase (circa 500°C) dacă s-ar folosi catalizatori potriviți. Din punct de vedere industrial aceasta este însă nepractic, deoarece negrul de fum s-ar depune pe suprafața catalizatorului și l-ar dezactiva rapid, iar curățirea alternativă a negrului de fum de pe suprafața acestuia este o operație neeconomică. Din aceste considerente, procesul de fabricație al negrului de fum are loc la temperaturi ridicate, la care  $\Delta G^0$  are valori puternic negative.

Valoarea constantei de echilibru a reacției III-1 :

$$K_p = \frac{(PH_2)^2}{PCH_4}$$

la diferite temperaturi, prezentată în tab.III.5 arată că la aproximativ 1200°C are loc o disociere aproape completă a metanului în elemente; în practică se folosesc temperaturi de 800 - 1400°C.

Tab.III.5. Variația constantei de echilibru  $K_p$ ,  
cu temperatura.

Temp. °C	600	700	800	900	1000	1100	1200
$K_p$	1,32	3,96	9,96	20,6	36,6	59,8	93,8

Se impune însă, să se asigure transmiterea cantității de căldură necesară reacției cu o viteză potrivită cu aceea a disocierii metanului la temperatura respectivă; în caz contrar se obține negru de fum cu un randament scăzut.

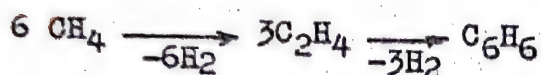
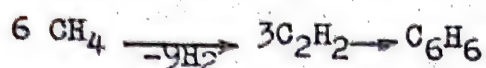
Conducerea izolată a acestei reacții prin încălzire regenerativă nu s-a generalizat pe scară industrială datorită consumului mare de energie și a calității inferioare a negrului de fum obținut. Disocierea în elemente, însoțită de oxidarea parțială a metanului în același cuptor este metoda cea mai des utilizată. Se folosesc două variante: fie oxidarea incompletă în exces de aer ( aplicată la fabricarea negrului de fum după procedeul canalelor ) fie oxidarea în deficit de aer ( la procedeul furnalelor ).

Deoarece procesul de formare a germenilor de negru de fum decurge cu o viteză extrem de mare, se consideră că disocie-

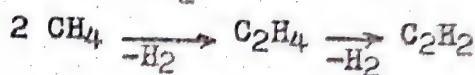
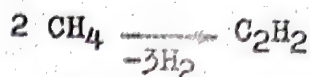


rea metanului are loc în faza de gaz, fie după mecanismul prin intermediul reacțiilor de aromatizare (I), fie după mecanismul de formare a acetilenei (II).

I. Reacții de aromatizare



II. Reacții de formare a acetilenei



În mecanismul prin intermediul reacțiilor de aromatizare, reacția principală este continuată de reacții de condensare a hidrocarburilor aromatice, sub formă de cristalite, simultan cu dehidrogenarea nucleelor formate până la negru de fum.

În mecanismul de formare a acetilenei se poate produce radicalul  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  care ar fi la originea formării rețelei de grafit.

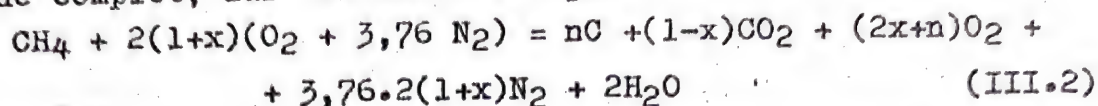
Oricare ar fi mecanismul urmat, este clar că ambele serii de reacții - atât cele de disociere a metanului cât și cele de ardere - produse simultan duc la formarea particulelor de negru de fum; gradul de dispersie a acestora fiind funcție de modul cum sînt conduse reacțiile pentru a realiza raportul optim între viteza de formare a germenilor și viteza de creștere a acestora. După cum s-a arătat, gradul de dispersie (respectiv dimensiunea particulelor) reprezintă factorul cel mai important care determină proprietățile specifice ale negrului de fum.

În timpul obținerii negrului de fum se poate întîmpla uneori ca, din lipsă de încălzire suficientă a amestecului de disociere, să nu se ajungă la starea de suprasaturare în atomi de carbon necesară producerii germenilor de dispersie pentru formarea negrului de fum. În lipsa acestor germeni, atomii de carbon proveniți din disociere se depun, fie pe pereții mai reci, fie pe particulele de negru de fum formînd "gritul", particule grosiere de culoare cenușie. Limitele maxime admise pentru grit, în negru de fum sînt de 0,005 % determinate pe sita nr. 100, cu 1600 ochiuri/cm<sup>2</sup>.

III.2.2.2. Tehnologia negrului de fum după procedeul canalelor.

La fabricarea negrului de fum după acest procedeu reacțiile de ardere sînt caracterizate de fenomenul de amestec prin

difuzie între metan și oxigenul din aer; turbulențele de suprafață creează fronturi de ardere în care metanul este în contact cu o suficientă cantitate de aer pentru ca reacția să aibă loc pînă la combustia maximă. În straturile interioare are loc disocierea metanului, hidrogenul format difuzează spre exterior și arde complet, iar carbonul se depune :



unde:  $x$  este excesul de aer față de 9,52 aerul teoretic necesar arderii metanului;

$1+x = \varphi$  este coeficientul de aer;

3,76 este raportul dintre procentul de azot și oxigen din aer.

La procedeul canalelor, negrul de fum se formează la temperaturi de circa 900°C și se răcește foarte repede la 500°C, particulele formate depunându-se după 0,1 s pe masa de depunere, unde rămîn mai multe minute. Volumul de gaz este relativ mare, iar ca urmare gradul de dispersie a negrului de fum este cel mai ridicat; deci, prin acest procedeu se obține negru de fum de cea mai bună calitate (vezi tab.III.2) însă randamentul de obținere este foarte scăzut: 12-13 g/m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>.

În fig. III.3 este reprezentată schema industrială de fabricare a negrului de fum prin procedeul canalelor. Metanul

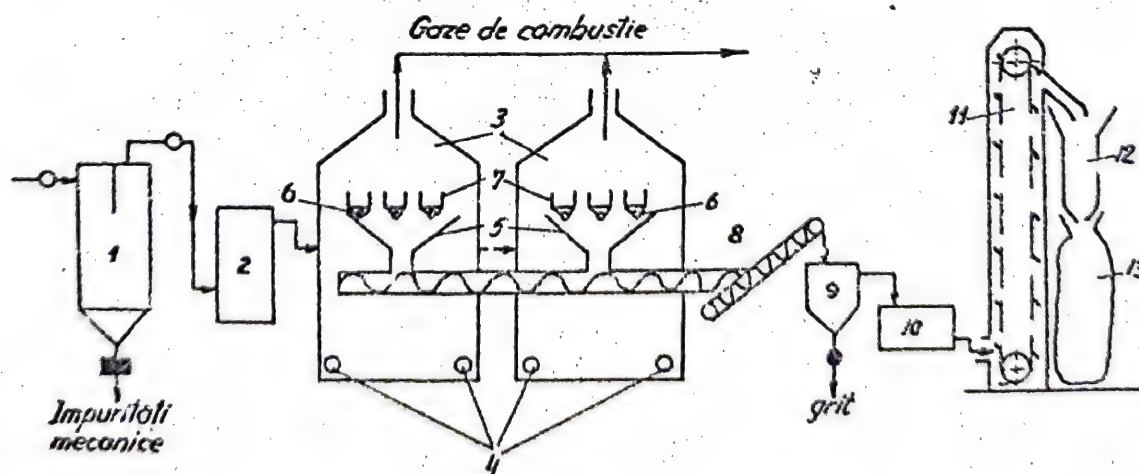


Fig. III.3 Schema de fabricare a negrului de fum după procedeul canalelor.

adus de la sondă este trecut printr-un separator de impurități

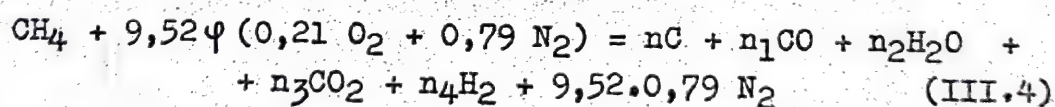
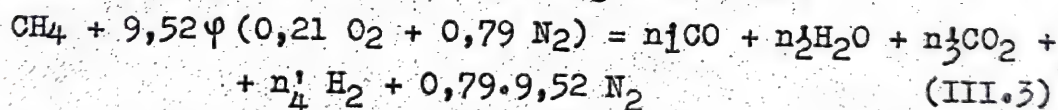


mecanice (1), într-un dispozitiv de reglare a presiunii (2) și apoi în casele de ardere (3). Instalația este prevăzută cu 20-30 perechi de case de ardere (25x3x4 m), confecționate din tablă de oțel, căptușite în interior cu material refractar. În interiorul caselor de ardere se găsesc montate o serie de arzătoare, prevăzute cu becuri de steatită (6) la distanța de 10 cm unul față de altul (numărul becurilor poate ajunge până la 2000). Negrul de fum format se depune pe suprafața exterioară a unor canale în formă de U (7), de unde și denumirea procedeului. Flacăra becului trebuie să fie de culoare galbenă și să cuprindă întreaga lățime a canalului; de pe suprafața acestuia, negrul de fum este colectat mecanic în cutii speciale (5), care se mișcă odată cu dispozitivele de răzuire. Din cutiile colectoare negrul de fum este luat de transportorul (8) și trecut în separatorul de grit (9), apoi fie la granulare (10), fie direct la presare și împachetare (11-13).

Prima instalație din Europa pentru fabricarea negrului de fum după acest procedeu a fost construită la noi în țară la Copșa Mică, în anul 1932.

### III.2.2.3. Tehnologia negrului de fum după procedeul furnalelor.

Arderea metanului în deficit de aer poate fi astfel condusă, prin variația temperaturii, a coeficientului de aer și a timpului de contact, încât să se obțină alături de gaze de ardere incompletă și o separare de negru de fum :



Proporțiile de C, CO, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub> sînt determinate de relațiile de echilibru :

I.  $\frac{[\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}] \cdot [\text{C}_{\text{CO}}]}{[\text{C}_{\text{H}_2}] \cdot [\text{C}_{\text{CO}_2}]} = K$ , pentru ardere după ecuația III.3, cu amestec omogen între metan și aer;

II.  $\frac{[\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}] \cdot [\text{C}_{\text{CO}}]}{[\text{P}_{\text{H}_2}] \cdot [\text{P}_{\text{CO}_2}]} = K$  și  $\frac{[\text{C}_{\text{CO}}]^2}{[\text{P}_{\text{CO}_2}]} = K'$ , pentru ardere difuze după reacția III.4, pentru temperaturi sub 1000°C.

$$\text{III. } \frac{[\text{CH}_2\text{O}] \cdot [\text{CCO}]}{[\text{PH}_2] \cdot [\text{PCO}_2]} = K \quad \text{și} \quad \frac{[\text{CCH}_4]}{[\text{PH}_2]} = K'', \text{ pentru arderi difuze}$$

după ecuația III.4,  
pentru temperaturi  
peste 1000°C.

În acest procedeu, formarea negrului de fum se realizează în furnale (tuburi cilindrice lungi de 10-20 m și cu diametrul interior de circa 50 cm) confecționate din tablă de oțel, căptușite în interior cu material refractar. Negrul de fum de furnal se formează la 1300-1400°C, timpul în care particulele stau în masa de gaz este de 3-8 s; volumul de gaze dispersate fiind limitat de coeficientul de aer ( $\psi = 0,4-0,5$ ) gradul de dispersie al particulelor este redus, deci negrul de fum obținut este de calitate inferioară, însă randamentul este superior față de procedeul canalelor.

În practica industrială există două variante ale acestui procedeu: procedeul furnalelor lungi și cel al furnalelor scurte.

a) La procedeul furnalelor lungi (fig.III.4) metanul se introduce cu o viteză mică, printr-o conductă montată în axa furnalului (1), iar aerul cu o viteză mare, intră tangențial

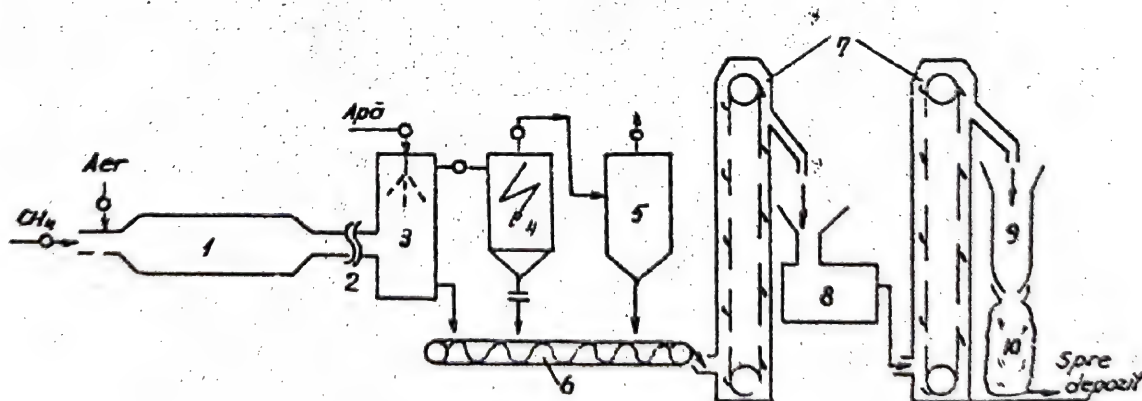


Fig. III.4 Schema de fabricare a negrului de fum după procedeul furnalelor lungi.

la secțiunea canalului. Datorită mișcării în spirală a gazelor de-a lungul furnalului se formează trei zone de ardere completă, incompletă și de cracare.



Aceste trei zone sînt cilindrice și coaxiale (fig. III.5).

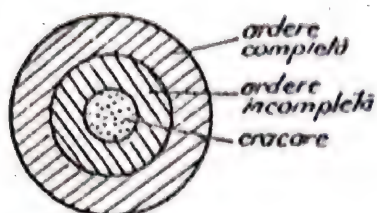


Fig. III.5 Secțiune transversală prin furnal.

Produsele de reacție din furnal, sînt trecute într-un tub lung de circa 30 m, denumit activator (2).

În acesta, prin diferite reacții între produsele rezultate prin arderea și descompunerea metanului ( $C$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ) are loc o îmbunătățire a calității negrului de fum.

Din activator, produsele sînt trecute la turnul (3) în care prin stropire cu apă, sînt răcite la circa  $200^{\circ}C$ ; apoi sînt trecute la o serie de electrofiltre (4) și cicloane (5) unde se separă negrul de fum format. Gazele de furnal, după separarea negrului de fum, pot fi folosite la preîncălzirea aerului și a metanului, iar negrul de fum obținut este trimis fie la granulare, fie la presare și împachetare (7-10).

Randamentul în negru de fum, în condiții obișnuite, este de circa  $120 \text{ g/m}^3$ , însă în acest caz se formează un procent mare de grit. Dacă se urmărește obținerea unei calități superioare, randamentul scade pînă la circa  $40 \text{ g/m}^3$ .

b) Procedeul furnalelor scurte se deosebește de cel descris mai sus prin aceea că disocierea metanului în furnal nu se mai face în zone separate ci în amestecul intim al acestuia cu gazele de combustie, iar instalația este lipsită de activator. Întrucît în furnal se menține o presiune de circa 2-3 at., separarea negrului de fum din gaze de face cu ajutorul unui filtru cu celule de azbest.

Prin acest procedeu se obține un negru de fum de calitate inferioară, semiactiv, de culoare cenușie-neagră.

### III.2.3. Negru de fum din hidrocarburi lichide.

Hidrocarburile lichide petroliere sau ale industriei cocso-chimice, care sînt disponibile în cele mai multe țări din lume la prețuri convenabile, prezintă o serie de avantaje, în raport cu gazul metan, la fabricarea negrului de fum :

- Conținut ridicat în carbon al flăcării.
- Căldura de disociere se micșorează odată cu creșterea

greutății moleculare, prezentînd o creștere gradată spre caracter exoterm pe măsură ce amestecul se îmbogățește în naftene și aromate.

- Viteza de disociere crește cu creșterea greutății moleculare.

- Posibilități de a se construi fabrici de negru de fum în regiuni lipsite de zăcămintele de gaze naturale.

Deci, procedeele ce se dezvoltă pe această bază pot lucra cu randament ridicat de transformare a hidrocarburii în negru de fum (35-45 %), bilanțul energetic al întregului proces este de circa 10 ori mai scăzut decît în procedeele care folosesc ca materie primă numai gazele naturale, productivitatea instalațiilor lor este mărită, respectiv sînt reduse cheltuielile de investiții.

Prin utilizarea hidrocarburilor lichide ca atare sau în amestec cu gaze naturale, în țara noastră se realizează în prezent, calități superioare de negru de fum, caracterizate în special prin efectul favorabil asupra prelucrării amestecurilor de cauciuc și de îmbunătățire a rezistenței la abraziune a obiectelor vulcanizate (vezi tab.III.4.).

În esență, procedeele de fabricație sînt similare cu cele arătate anterior, spre exemplu: în procedeul canalelor, hidrocarburile lichide sînt evaporate într-un evaporator încălzit electric sau cu gaze; vaporii de hidrocarbură, cu o temperatură de circa 400°C, trec printr-un amestecător sau carburator, în care se amestecă cu gazul metan preîncălzit la 500°C, iar apoi amestecul respectiv este distribuit, prin conducte încălzite pentru a evita răcirea și condensarea, în casele de ardere.

O deosebire importantă față de procedeul descris anterior o constituie faptul că suprafețele de depunere sînt răcite cu apă, iar gazele de evacuare sînt aspirate de ventilatoare și curățite de negru de fum în filtre electrice și cicloane.

#### III.2.4. Granularea negrului de fum.

Pentru a ușura depozitarea, transportul și manipularea, precum și pentru a reduce volumul de 15-20 ori, negrul de fum este supus granularii. Granularea se poate face fie pe cale uscată prin presare între valțuri speciale, fie pe cale umedă prin transformarea acestuia într-o pastă, care apoi este trecută printr-o filieră cu orificii de 3 mm și tăierea (după uscare) în cilindri de circa 3 mm lungime.



La noi în țară negrul de fum se obține la întreprinderile din Copșa Mică, Mediaș și Pitești.

### III.3. Acetilena.

#### III.3.1. Proprietăți și domenii de utilizare.

Printre hidrocarburile gazoase acetilena ocupă un loc deosebit de important întrucât fiind o substanță foarte activă servește ca materie primă pentru obținerea a numeroase produse intermediare sau finite (fig. III.6).

Pe plan mondial, se consideră că în prezent circa 33 % din acetilena utilizată chimic este folosită pentru fabricarea clorurii de vinil, 26 % pentru obținerea cauciucului neopren, 16 % pentru acrilonitril, 11 % acetat de vinil și 9 % derivați clorurați. La noi în țară, plecând de la acetilenă se obține: clorură de vinil la Combinatele chimice din Borzești, Turda, Tîrnăveni și Rîmnicu Vîlcea; acetat de vinil la Rîșnov și Craiova; acrilonitrilul la Săvinești și derivați clorurați la Borzești. Trebuie să specificăm însă faptul că, în ultimul timp, odată cu dezvoltarea rapidă a prelucrării gazelor de rafinare, industria chimică a început să renunțe parțial la acetilenă, în favoarea etilenei, care conform calculelor tehnico-economice efectuate se pot obține în condiții mai economice și poate fi folosită avantajos în multe din domeniile de utilizare a acetilenei.

Acetilena avînd o putere calorică ridicată: 13800-14100 Kcal/m<sup>3</sup>, la ardere în curent de oxigen se obțin temperaturi ridicate (3000°C) utilizate în sudura și tăierea metalelor.

Intrucît, între 2,5-80 % acetilenă și aer se formează amestecuri explozive, sau prin simplă comprimare la presiuni mai mari de 2,5 at poate exploda, depozitarea și transportul sînt deosebit de dificile. De cele mai multe ori se utilizează pe măsură ce se formează, iar transportul se face numai în tuburi umplute cu material adsorbant (cărbune activ impregnat cu acetonă).

În contact cu argintul, cuprul sau mercurul formează acetiluri explozive, deci aceste substanțe sau aliajele lor nu pot fi utilizate la confecționarea aparatului în industria acetilenei.

#### III.3.2. Metode de obținere.

Pînă în anul 1945 (la noi în țară pînă în 1958) întreaga cantitate de acetilenă era obținută din carbid; după această



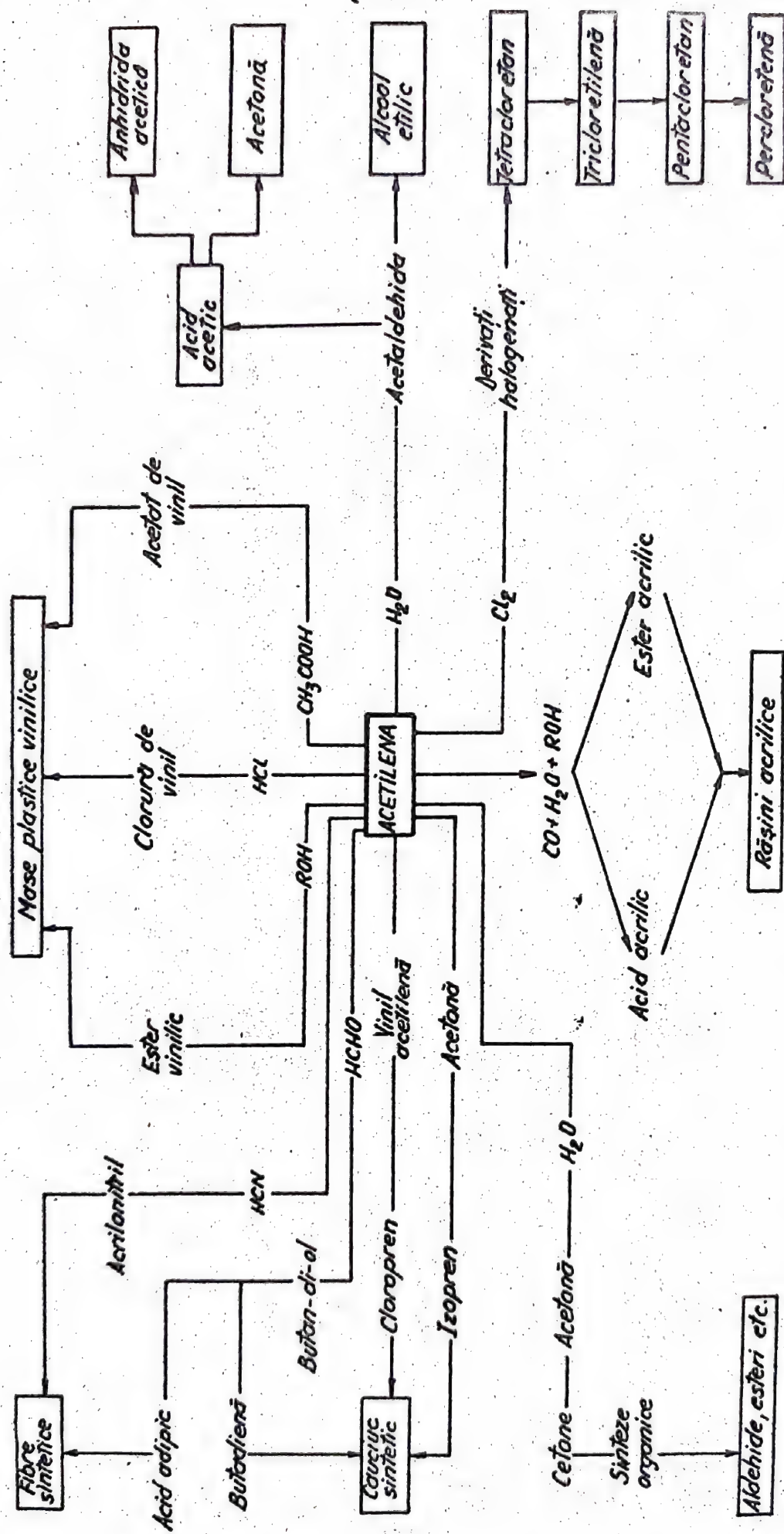


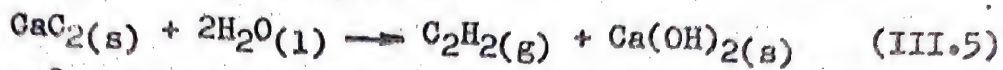
Fig. III.6 Direcții de utilizare a acetilenei



dată s-au produs modificări în sensul că o cantitate tot mai mare de acetilenă se obține prin prelucrarea n-alcanilor.

### III.3.2.1. Fabricarea acetilenei din carbură de calciu.

Din carbură de calciu acetilena se obține prin descompunere cu apa, conform reacției :



$$\Delta H_{298}^\circ = -30,4 \text{ Kcal/mol} ; \quad \Delta G_{298}^\circ = -34,8 \text{ Kcal/mol}.$$

În practică această metodă se realizează prin două variante, procedeul pe cale umedă și procedeul pe cale uscată.

a) În procedeul pe cale umedă, denumit și procedeul "carbură-apă", carbura de calciu măcinată se introduce treptat într-un aparat (generator) umplut cu apă, a cărei rol este de a participa la reacție și de a absorbi căldura degajată de reacție.

Instalația este voluminoasă și incomodă în exploatare, în special în sistemul de evacuare a nămolului și de circulație a apei. Transportul, depozitarea și utilizarea laptelui de var, care conține până la 70 % apă, sînt de asemenea operații dificile și costisitoare.

b) În procedeul pe cale uscată, denumit "apă-carbură", cantitatea de apă necesară se introduce peste carbură; căldura de reacție se elimină prin evaporarea apei în exces. Acetilena se prepară în modul următor (fig. III.7) : de la buncărul de

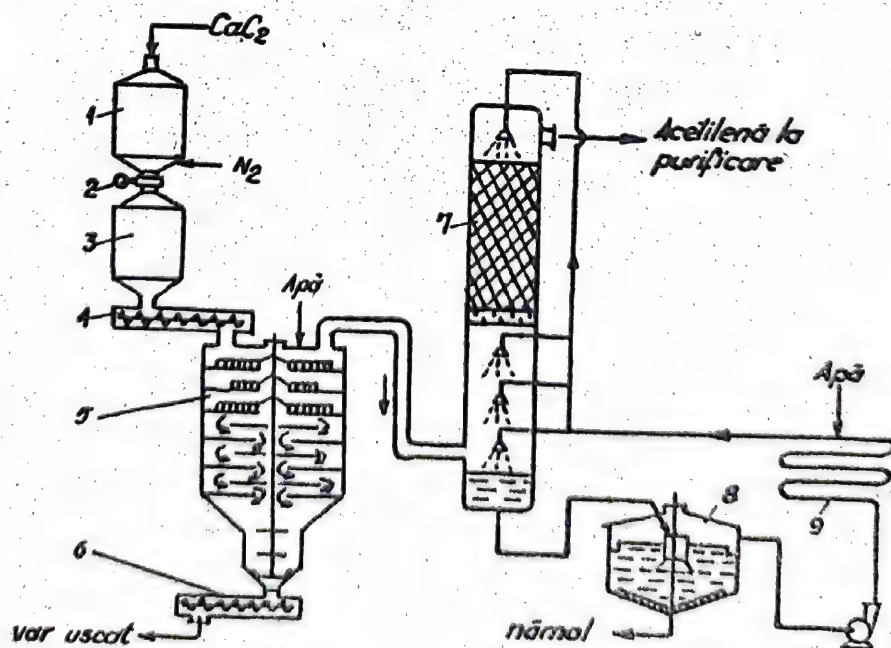


Fig. III.7 Schema de fabricare a acetilenei din carbură de calciu.

distribuție (1) carbura de calciu este trecută la un cântar automat (2) și la un rezervor tampon (3). De aici, cu ajutorul transportorului (4) este trecută pe polița superioară a generatorului de acetilenă (5), a cărei construcție este analoagă cu aceea a cuptorului mecanic polietajat folosit la arderea piritei (lungimea 7,5 m, diametrul 3-5 m, numărul de polițe 10-12). Trecînd de pe o poliță pe alta, în prezența apei, carbura de calciu este transformată practic în totalitate (98 %), în acetilenă și hidroxid de calciu.

Acesta din urmă, sub formă de pulbere, este evacuat din aparat, pe la partea inferioară, cu ajutorul transportorului (6), iar acetilena și vaporii de apă formați sînt evacuați în scruberul (7), unde are loc o răcire pînă la 20-30°C și purificarea prealabilă a gazelor de  $\text{PH}_3$  (300-600 mg/m<sup>3</sup>),  $\text{H}_2\text{S}$  (200-400 mg/m<sup>3</sup>) și  $\text{NH}_3$ . Laptele de var format în scruberul (7) este evacuat în mod constant în cuva de decantare (8), apa decantată este reintrodusă în scruberul (7), după ce a trecut prin răcitorul (9), iar cămolul de hidroxid de calciu format este evacuat periodic din instalație.

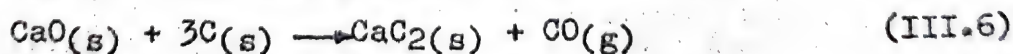
Acetilena obținută, se purifică prin spălare cu o soluție apoasă de hipoclorit sau cu o soluție de bicromat de sodiu acidulată cu acid sulfuric.

În principiu, metoda din carbură de calciu este relativ simplă; se utilizează pe scară largă și în prezent, întrucît prezintă următoarele avantaje :

- se obțin gaze bogate în acetilenă (99,5 %);
- impuritățile conținute:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  etc. pot fi ușor îndepărtate din gaze

Metoda prezintă însă și o serie de inconveniente :

- Reacția de formare a carburii de calciu :



$$\Delta H_{298}^0 = + 110,5 \text{ Kcal/mol.}$$

fiind puternic endotermă trebuie condusă la temperaturi înalte, 1900-2000°C, ceea ce impune un consum mare de energie, circa 10 Kwh/Kg  $\text{C}_2\text{H}_2$ , respectiv preț de cost ridicat.

- Dificultăți în utilizarea subproduselor care se formează în cantitate mare.

#### III.3.2.2. Fabricarea acetilenei din n-alcani inferiori.

##### III.3.2.2.1. Considerații teoretice.

În scopul de a reduce prețul de cost s-au studiat posibi-



litățile de obținere a acetilenei direct din hidrocarburi, gaze naturale sau gaze de rafinărie.

Luând în considerare reacția de disociere a metanului :



condițiile termodinamice ale acestei reacții pot fi calculate cu ajutorul ecuațiilor de energii libere de formare (v. partea I-a, anexa 7) :

$$\begin{aligned} \Delta G &= (55.350 - 12,7 T) - 2(-21.470 + 26,0 T) = \\ &= 96.290 - 64,9 T \end{aligned}$$

Din această ecuație rezultă că  $\Delta G = 0$  la  $1220^\circ\text{C}$ , deci condițiile de echilibru sînt favorabile formării acetilenei la temperaturi peste  $1200^\circ\text{C}$ .

O imagine de ansamblu a stabilității termodinamice a metanului și a hidrocarburilor omoloage, în raport cu stabilitatea acetilenei se poate avea examinînd variația energiei libere de formare a hidrocarburilor din elemente, raportată la un atom de carbon, în funcție de temperatură (fig. III.8). Din

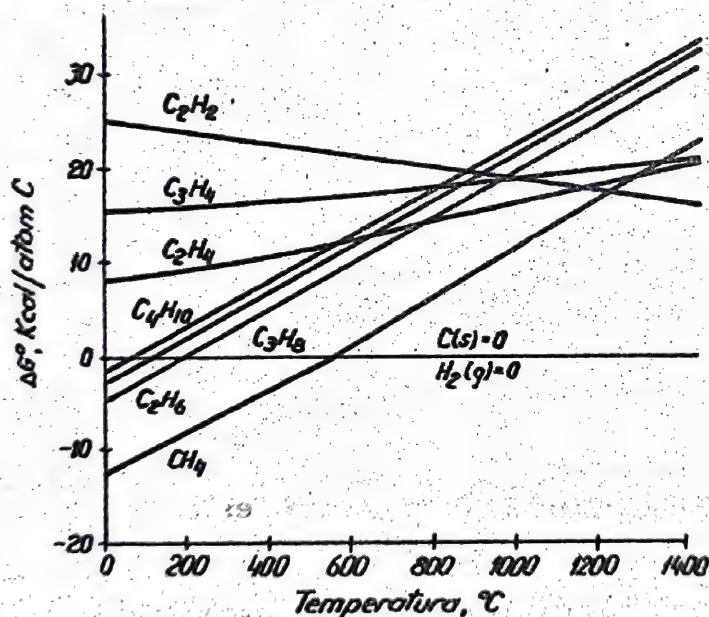


Fig. III.8.  
Energiiile libere de formare a hidrocarburilor în funcție de temperatură.

diagramă pot fi trase următoarele concluzii :

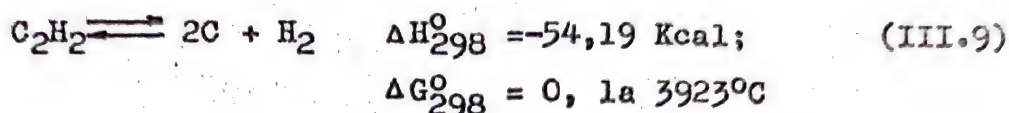
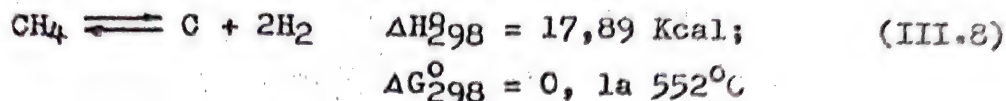
- Stabilitatea acetilenei crește cu temperatura, pe cînd stabilitatea celorlalte hidrocarburi scade.

- La temperaturi peste  $1200^\circ\text{C}$  acetilena devine mai stabilă decît celelalte hidrocarburi studiate; la temperaturi scăzute acetilena este mai puțin stabilă decît hidrocarburile cercetate.

- Hidrocarburiile cu număr mic de atomi de carbon pot fi transformate în acetilenă la temperaturi peste  $800^\circ\text{C}$ .

- Toate hidrocarburiile inclusiv acetilena, sînt nestabile la temperaturi peste  $500^\circ\text{C}$ , descompunîndu-se în C și  $\text{H}_2$ .

Din punct de vedere termodinamic, zona de temperatură cea mai favorabilă formării acetilenei din metan se poate stabili comparând conversiile de echilibru cu temperatura pentru reacția III.7 și reacțiile III.8 și III.9.



Din datele prezentate în tab. III.6 și fig. III.9 se observă

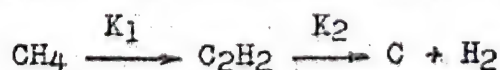
Tab. III.6. Variația constantei de echilibru și a procentului de transformare a CH<sub>4</sub> în C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> cu temperatura și presiunea.

Temp. °K	lg K <sub>p</sub>	CH <sub>4</sub> transformat în C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %	
		0,1 at	1 at
1000	-7,03	4,84	1,53
1200	-3,47	35,20	11,80
1400	-0,89	85,40	46,20
1600	+0,98	97,07	84,00
1800	+2,50	99,66	96,54
2000	+3,64	99,90	99,03

că la temperaturi peste 1400°C poate avea loc o conversie apreciabilă a metanului la acetilenă, spre exemplu: la 1527°C și 1 at 96,5 % din CH<sub>4</sub> se poate transforma în C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ceea ce înseamnă că în produsele de reacție se găsesc circa 24 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 72 % H<sub>2</sub> și 4 % CH<sub>4</sub> ;

concentrația maximă corespunzătoare conversiei de echilibru pentru reacția III.7 este de 25 %. Totodată, este știut faptul că descompunerea în elemente a metanului este posibilă la 552°C, iar descompunerea în elemente a acetilenei este posibilă chiar la temperatura normală (  $\Delta H_{298}^\circ < 0$  ), totuși sub temperatura de 2000°C, la presiunea atmosferică, acetilena (deși termodinamic instabilă) nu se mai descompune cu viteză apreciabilă din cauza legăturii -C≡C- .

Deci, reacția de transformare a CH<sub>4</sub> în C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nu poate fi condusă sub condiții de echilibru întrucât în acest caz va rezulta descompunerea completă pînă la C și H<sub>2</sub> . Succesul formării acetilenei depinde de cinetica reacțiilor :





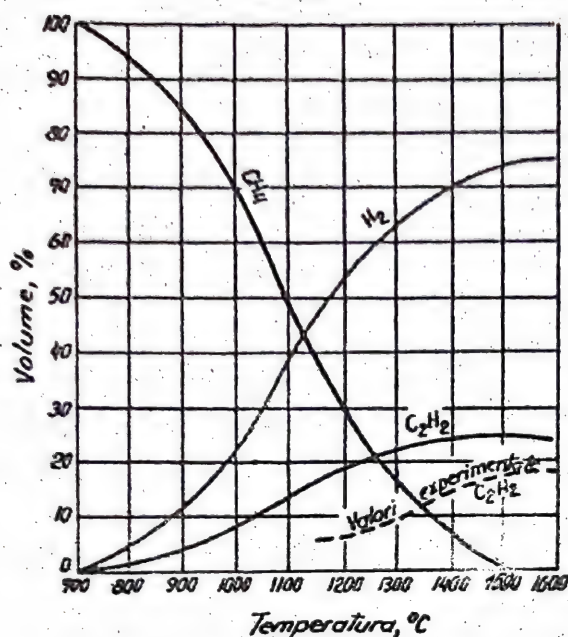


Fig. III.9 Variația concentrațiilor de echilibru ale  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  și  $\text{H}_2$  cu temperatura și concentrația  $\text{C}_2\text{H}_2$  determinată practic.

și de viteza de răcire a produselor de reacție la temperaturi sub  $200^\circ\text{C}$

Reacția de formare a acetilenei este o reacție omogenă, în fază gazoasă, care se petrece cu viteze foarte mari. Mecanismul exact al re-

acției este însă necunoscut. Probabil în primul rând are loc descompunerea termică a metanului în radicali liberi:  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_2$ ,  $\cdot\text{CH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , în special radicalul metin, urmată de recombinarea acestora cu formare de acetilenă, omologi superiori, hidrocarburi olefinice și aromatice.

Reacțiile de descompunere în elemente, III.8 și III.9, sînt reacții în sistem eterogen; în primul moment aceste reacții se produc foarte repede întrucît se formează carbon atomic gazos care există numai în concentrații de echilibru minimale și apoi se asociază în particule de negru de fum. Viteza de formare a particulelor este relativ mică (10 ori mai mică decît a reacțiilor în gaze) deoarece aici mai intervine viteza de formare a nucleului din rețeaua cristalină și viteza de aglomerare a particulelor solide. Teoretic, cît și din încercări experimentale s-a dovedit că formarea nucleelor este fenomenul cel mai lent.

Viteza de formare a nucleelor de rețea poate fi micșorată și mai mult prin reducerea presiunii, fapt care este favorabil și din punct de vedere termodinamic (reacția de formare a acetilenei este o reacție care are loc cu mărirea de volum). Datele obținute confirmă influența favorabilă a presiunilor scăzute (fig. III.10).

Din cele discutate rezultă că, randamentul în acetilenă

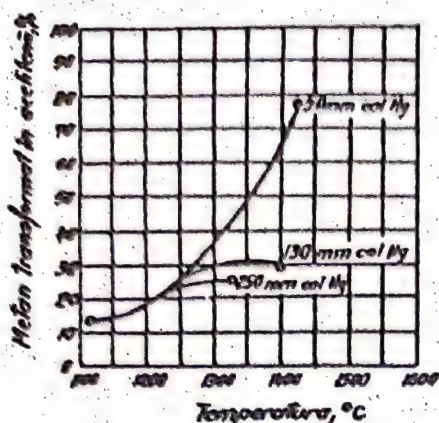


Fig. III.10 Variația randamentului în acetilenă cu temperatura, la diferite presiuni.

este determinat de natura materiei prime, de temperatura maximă de reacție, de presiunea și de relația temperatură-timp în perioada de încălzire a reactanților și a răcirii

produselor de reacție.

Practic, randamentul maxim în acetilenă, din metan, este obținut în următoarele condiții :

- Temperatura de reacție : 1400-1600°C; temperaturi peste 1700°C nu sînt recomandate deoarece viteza reacțiilor III.8 și III.9 se apropie de viteza reacției III.7.

- Produsele de reacție trebuie răcite brusc sub 200°C, pentru a preveni descompunerea  $\text{CH}_4$  și  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; răcirea se realizează prin stropire directă cu apă. Pentru înghețarea procesului la stadiul de obținere a acetilenei esențial este nu numai răcirea gazelor ci și viteza cu care se realizează aceasta. La coborîrea înceată a temperaturii amestecului gazos poate avea loc o descompunere a acetilenei în elemente, în deosebi în domeniul temperaturii de 1200-1300°C, iar în intervalul de temperatură de 600-1000°C alături de reacția de descompunere are loc și o polimerizare intensă a acetilenei. De exemplu, o întârziere a răcirii cu  $2 \cdot 10^{-3}$  s conduce la o micșorare a concentrației acetilenei în gaze de la 15,5 la 10 %.

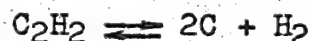
- Timpul de reacție  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  dintr-o secundă. În general, timpul optim de reacție, ca și randamentul în acetilenă, se măresc cu micșorarea presiunii; aceasta poate fi realizată fie prin reducerea presiunii totale, fie folosind diluanți ( $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ ,  $\text{H}_2$ , Ar sau  $\text{CO}_2$ ). Cu micșorarea presiunii parțiale a  $\text{CH}_4$ , în condiții optime, crește randamentul în acetilenă, calculat față de metanul folosit; deși concentrația acetilenei în gazele obținute scade ca urmare a diluării acestora. Un alt scop al diluării gazului este micșorarea sau reducerea totală



a deșunerii negrului de fum în aparatură. Cel mai de perspectivă diluant este hidrogenul, deoarece utilizarea acestuia dă posibilitatea să se realizeze un sistem închis cu recirculație. La utilizarea vaporilor de apă, consumul de energie electrică pe unitatea de produs crește cu aproximativ 30 % în comparație cu utilizarea hidrogenului.

Hidrogenul nu este un diluant inert, el micșorează viteza de descompunere a  $\text{CH}_4$  și deci pentru atingerea gradului necesar de transformare a metanului diluat cu hidrogen este necesar o temperatură mai mare, decât pentru metan în stare pură.

În afară de aceasta, rolul hidrogenului introdus suplimentar se reflectă și în modificarea echilibrului existent la temperatură înaltă :

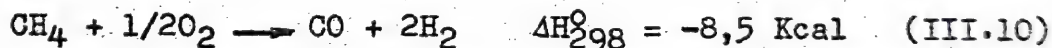


care se deplasează spre stînga, mărind randamentul în acetilenă.

Industrial, acetilena este obținută plecînd de la n-alcani inferiori, prin următoarele procedee : termooxidativ, regenerativ, electrocracării și tehnica plasmei.

#### III.3.2.2.2. Procedeul termooxidativ (Procedeul Sachse).

Este procedeul cel mai des utilizat în practică; în acest procedeu căldura necesară cracării metanului este furnizată prin arderea unei părți din gaz în același timp cu formarea acetilenei :



De notat, că la temperaturi ridicate CO este mai stabil decât  $\text{CO}_2$  sau  $\text{H}_2\text{O}$ , deci combustia decurge după reacția III.10, deși se formează și mici cantități de apă, în funcție de raportul  $\text{O}_2$ /hidrocarbură utilizat .

Cel mai mare avantaj al procesului de combustie parțială este acela că energia calorică degajată de reacția de ardere este consumată direct fără a mai fi necesar transferul de căldură la hidrocarbură prin radiație sau convecție. Faptul că oxigenul și nu aerul trebuie să fie utilizat pentru combustie ridică prețul de cost al acetilenei; totuși procedeul poate fi considerat rentabil întrucît folosirea oxigenului ridică concentrația acetilenei în gazele rezultate, iar azotul obținut ca subprodus la distilarea aerului lichid poate fi utilizat la sinteza  $\text{NH}_3$ . Totodată, după separarea acetilenei din gaze re-

zultă un amestec format în principal din  $H_2$  și  $CO$  (gaz de sinteză) care, de asemenea, poate fi utilizat la obținerea amestecului de  $N_2$  și  $H_2$  necesar sintezei  $NH_3$  sau la fabricarea  $CH_3OH$ .

Procedeeul termooxidativ se realizează într-un cuptor de construcție specială (fig. III.11) confecționat din tablă de oțel, căptușit cu cărămidă refractară numai la partea superioară și la mijloc. La partea superioară a cuptorului se găsește came-

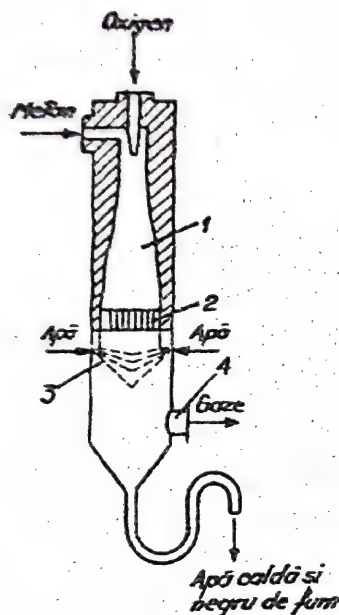


Fig. III.11 Cuptor pentru cracarea termooxidativă a metanului la acetilenă.

ra de amestec (1), în intervalul căreia se introduce oxigen cu un debit de  $400-500 \text{ m}^3/\text{h}$  și metan cu  $800 \text{ m}^3/\text{h}$ , în raport molar de  $2,0 : 1,6$ . Fiecare din cele două gaze sînt preîncălzite separat pînă la  $400-600^\circ\text{C}$ .

Pentru o funcționare normală a cuptorului, lipsită de pericol de explozie, viteza de mișcare a amestecului gazos trebuie să fie mult mai mare decît viteza de înaintare a flăcării în gaz. Acest lucru se

realizează cu ajutorul grătarului (2), denumit opritor de flăcări, care avînd un număr mare de găuri, cu diametrul de  $8-10 \text{ mm}$ , face ca amestecul gazos să treacă cu o viteză de circa  $30 \text{ m/s}$  și flacăra să se formeze numai la ieșirea amestecului gazos din canalele grătarului. În același timp, din cauza vitezei mari a gazelor, flacăra formată este scurtă, avînd o suprafață dintată, fapt ce face ca aceasta să aibă o suprafață mult mai mare decît o flacără netedă de aceeași lungime. O astfel de flacără posedă o mare stabilitate la ardere neîntrerupîndu-se la schimbări brusce în cantitatea de gaze supusă arderii.

De multe ori, pentru stabilizarea arderii, în spațiul de sub grătarul (2) se introduce încă o cantitate mică de oxigen, preîncălzit la  $700-800^\circ\text{C}$ . În acest fel, circa  $48 \%$  din  $CH_4$  arde pînă la  $CO$  și  $6,5 \%$  la  $CO_2$ ,  $32,4 \%$  din  $CH_4$  este disociat la  $C_2H_2$ , iar  $13,1 \%$  rămîne netransformat.

Produsele de reacție se răcesc brusc sub  $200^\circ\text{C}$ , trecînd



printr-o perdea de apă, creiată de două rânduri de injectoare (3), consumul de apă fiind de  $6 \text{ m}^3/\text{h}$ . Negrul de fum format în timpul procesului (pînă la  $1 \text{ Kg/h}$ ) se depune la partea inferioară a cuptorului eliminîndu-se în mare parte cu apele de răcire.

Gazele rezultate (circa  $1500 \text{ m}^3/\text{h}$ ) avînd compoziția prezentată în tab. III.7 sînt evacuate din cuptor prin conducta (4) și trimise la secția de separare a acetilenei.

Tab. III.7 Compoziția medie a gazului obținut la cracarea metanului la acetilenă.

Proce- deul	Componenti, % în volume									
	$\text{C}_2\text{H}_2$	Aceti- lene superi- oare	CO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3+\text{C}_4$
Termo- oxidativ	8,1	0,3	25,3	3,6	57,1	-	0,5	4,8	6,3	-
Regene- rativ	7,0	0,6	8,0	1,4	49,1	-	4,1	28,1	1,1	0,5
Electro- cracare	16,0	0,2	1,0	0,0	50,5	0,2	3,4	25,1	3,6	-

La noi în țară se obține acetilenă după acest procedeu la Combinatele de la Săvinești, Craiova și Pitești.

#### III.3.2.2.3. Procedeu regenerativ (Procedeu Wulff).

Prin acest procedeu se pot prelucra atît metanul cît și omologii superiori, gaze de sondă desbenzinate, gaze rezultate la hidrogenarea cărbunilor sau chiar benzină ușoară.

Cuptorul regenerativ este format dintr-o manta cilindrică confecționată din oțel special și căptușită în interior cu carborund. În interiorul cuptorului se află grătare confecționate tot din carborund.

Procesul de obținere a acetilenei în aceste cuptoare se desfășoară periodic :

- În prima etapă se realizează încălzirea cuptorului prin arderea unui combustibil gazos, de obicei metan.
- În etapa a doua are loc procesul de cracare a metanului cu formare de acetilenă.

Cînd temperatura scade sub limita admisă se produce din nou schimbarea circuitelor și deci începe un nou ciclu de încălzire a cuptorului (schimbarea circuitelor se face la circa

1 minut).

Pentru ca procesul de cracare să se desfășoare continuu, trebuie ca instalațiile să fie prevăzute cu mai multe cuptoare (2-4). Piroliza este condusă la presiuni de circa 0,5 at, presiunea parțială a hidrocarburii în gaz fiind de aproximativ 0,15 at, iar timpul de contact în zona temperaturilor înalte de 0,03 s. Gazele rezultate, tab. III.7, sînt răcite brusc la ieșirea din cuptor pînă la o temperatură de 150-200°C, prin injectare cu apă și apoi sînt trecute la secția de separare a acetilenei. Prin acest procedeu rezultă puțin negru de fum, deoarece negrul de fum format în etapa de cracare se depune pe grătarele din cuptor și este ars în etapa de încălzire a cuptorului.

Principalul avantaj al procedurii regenerativ este faptul că nu are loc diluarea gazului cracat prin gaze de combustie, deci acetilena poate fi mai ușor separată din gazele de reacție și totodată se poate folosi pentru combustie aerul și nu oxigenul.

Intrucît prezintă însă și o serie de dezavantaje mari - proces periodic, consum ridicat de combustibil etc. - procedeul nu este utilizat la noi în țară.

#### III.3.2.2.4. Procedeul electrocracării (Procedeul Hüls).

O altă cale de a obține direct temperatura înaltă necesară pentru producerea acetilenei este formarea unui arc electric. Cuptorul cu arc (fig. III.12) se compune din următoarele părți:

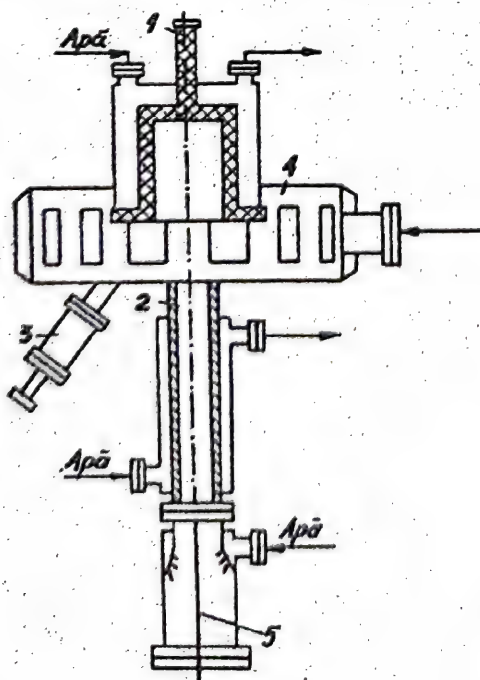


Fig. III.12 Cuptor cu arc pentru cracarea metanului la acetilenă.

camera de distribuție (4), camera de reacție (2) și camera de răcire (5). Camera de distribuție are: diametrul 1 m și înălțimea 0,4 m. Alimentarea cu metan (circa 50 % gaz proaspăt și restul gaz recirculat, la presiunea de 1,5 at) se face printr-o conductă tangențială; gazele trec printr-un distribuitor inelar,



în care primesc o mișcare circulară, iar din acesta prin niște tăieturi de 12 mm pătrund în interiorul camerei de distribuție, avînd o mișcare de vîrtej. Trec apoi în camera de reacție care reprezintă totodată și electrodul inferior, acesta are: diametrul interior de 90 mm și înălțimea de 1 m. Electrodul superior (1) este separat printr-un izolator de porțelan. Atît electrodul superior (1) cît și cel inferior (2) sînt confecționați din cupru și sînt răciți cu apă pentru a preîntîmpina supraîncălzirile. Cuptorul este dotat și cu un electrod auxiliar (3), care este utilizat numai la amorsarea arcului. Instalația este alimentată cu curent continuu de circa 8.000 V și 900 A; consumul de energie electrică fiind de 8-9 Kwh/Kg  $C_2H_2$ .

Problema principală în utilizarea acestui procedeu rămîne costul electricității, întrucît consumul de energie este cu puțin mai mic decît în cazul procedeuului cu carbid, dar în plus se adaugă costul recuperării acetilenei din gazele diluate (tab. III.7). La noi în țară, acest procedeu se utilizează la Combinatele chimice din Rîșnov și Borzești.

#### III.3.2.2.5. Obținerea acetilenei în plasmă.

În ultimii ani, într-un ritm foarte rapid se dezvoltă cercetările privind fabricarea acetilenei din metan în plasmă de hidrogen, hidrogenul îndeplinind atît rolul de agent termic, cît și de diluant inert. Cel mai potrivit pare a fi procedeul care folosește plasma izotermă, de temperatură joasă (1500-20000°K). Dintre diversele metode de obținere - înaltă frecvență, micro-unde, laser etc. - metoda cu arc fiind recent dezvoltată la stadiul de instalație pilot (SUA, RFG).

Noul procedeu creat în RFG este cunoscut sub denumirea de procedeul PAH (piroliză cu arc în hidrogen) sau procedeul Enappsack.

Procedeul PAH are la bază următoarea noutate : hidrogenul este purtătorul de energie necesar pirolizei metanului sau a altor produse petroliere. În acest sens, hidrogenul se încălzește într-un arc electric la 3500-4000°C, temperatură la care acesta disociază (30-65 %) în atomi de hidrogen :



Amestecul de molecule și atomi de hidrogen este imediat pus în reacție cu hidrocarburi gazoase sau în formă de vapori într-o zonă de reacție separată de zona de descărcare a arcului

electric.

Procedeul PAH prezintă avantajul că hidrocarbura (materia primă) nu vine în contact cu linia de descărcare a arcului electric la temperaturile de 10.000-20.000°C. Din această cauză cantitățile de negru de fum formate sînt mici, micșorîndu-se corespunzător și cheltuielile de prelucrare ulterioară (separare) a gazelor de reacție.

Reactorul PAH are o sarcină de 4000 Kw și un consum de energie electrică de 5,3 Kwh/m<sup>3</sup>N hidrogen. Electrozii sînt din cărbune.

Reactorul prezintă următoarele zone :

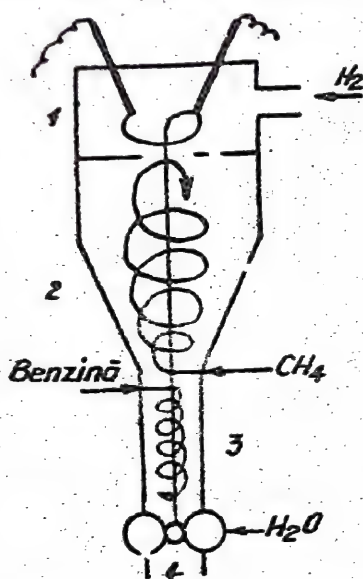


Fig. III.13. Reactor de piroliză cu arc în hidrogen (PAH) tip Knappsack.

- Zona (1) de arc electric cu hidrogen, în care hidrogenul, introdus pe la partea superioară a reactorului, este încălzit la 3500-4000°C.

- Zona (2) de piroliză a materiei prime - metan sau vaporii de benzină - la acetilenă.

Metanul sau vaporii de benzină se introduc cu viteză mare tangențial pe pereții spațiului de reacție, care se lărgeste conic în direcția arcului electric. Datorită accelerației centrifugale, fluxul de vaporii de hidrocarbură sau metan, curge de-a lungul peretelui spațiului de reacție spre spațiul arcului electric.

În partea superioară a conului, materia primă se amestecă cu hidrogenul fierbinte, venind din spațiul arcului electric (1) și părăsesc zona (2), întîlnesc jetul suplimentar tangențial de vaporii de benzină pe care le transformă în etenă (zona 3).

- Zona (4) de răcire bruscă a produselor de reacție; răcirea se face cu un jet puternic de apă.

În tab. III.8 sînt date unele rezultate ale pirolizei în arc electric cu hidrogen a diferitelor hidrocarburi.



Tab. III.8 Piroliza în arc electric cu hidrogen a diferitelor hidrocarburi.

Produse , % greut.	Materii prime			
	Metan	Propenă	Ciclo- hexan	Benzină de cra- care
Hidrogen	16,81	2,77	3,26	0,36
Acetilenă	63,58	36,04	40,34	41,20
Etenă	3,57	8,11	8,10	11,81
Metan	9,8	8,96	3,37	9,60
Etan + hidrocarburi superioare	5,43	43,21	42,04	33,54
Oxid de carbon	-	0,22	1,30	0,23
Negru de fum și gu- droane	0,7	2,10	0,65	3,0
T o t a l	90,89	99,41	99,06	99,74

Se constată că în funcție de materia primă se poate obține un raport diferit între acetilenă și etenă. Creșterea procentului de etenă fiind favorizată de hidrocarburile cu conținut mai mic de hidrogen.

### III.3.2.3. Obținerea acetilenei prin combustie submersă a țițeiului.

O altă direcție modernă de cercetare, efectuată cu scopul de a găsi noi procedee cât mai economice pentru obținerea acetilenei, este și aceea de combustie submersă a țițeiului. Un astfel de procedeu a fost pus la punct de către BASF și industrializat în Italia într-o instalație cu o capacitate de producție de 180 t/zi.

Procedeul constă din introducerea oxigenului (puritate 98 %) într-un arzător cufundat într-un reactor umplut cu țiței. Presiunea de lucru este de 8 at, iar temperatura flăcării de 1500°C. Gazele formate în timpul combustiei sînt răcite brusc de masa de țiței care înconjoară flacăra. Temperatura țițeiului din reactor este menținută la 230-250°C, o parte din căldura de reacție fiind utilizată pentru obținerea aburului.

O caracteristică importantă a acestui procedeu constă în faptul că negrul de fum format în timpul reacției este ars în însăși reactorul de preparare a acetilenei. Din cercetările

efectuate rezultă că pentru desfășurarea procesului în bune condiții, procentul de negru de fum în țiței trebuie să varieze între 20 - 30 %.

Gazele ce se degajă din reactor sînt spălate mai întîi cu o fracțiune petrolieră și apoi cu apă, înainte de a fi trimise la secția de separare. Aceste gaze conțin în medie, 6,3 % acetilenă și 6,7 % vol. etilenă, alături de cantități mai mici de propilenă, butilenă și butadienă. Raportul dintre acetilenă și etilenă s-a constatat că este practic independent de compoziția materiei prime. Randamentul în acetilenă este circa 16 % în greutate, raportat la cantitatea de țiței folosită. Se afirmă că acest procedeu permite obținerea acetilenei în condiții mai favorabile decît procedeele din alcani inferiori.

#### III.3.2.4. Separarea acetilenei din gazele de reacție.

După cum s-a văzut, prin procedeele de obținere a acetilenei din n-alcani, utilizate în prezent la scară industrială, se obțin gaze cu un procent de 6-16 %  $C_2H_2$ .

Pentru separarea acetilenei din amestecul de reacție, pe plan mondial au fost cercetate următoarele procedee :

a) Adsorbția selectivă a componentilor pe cărbune activ, urmată de desorbție. S-a utilizat în procedeul regenerativ (Japonia) folosind un procedeu în strat fluidizat. Principalul dezavantaj îl prezintă selectivitatea relativ redusă a adsorbantului și deci necesitatea manevrării a mari cantități de substanță solidă.

b) Condensarea parțială sau totală a gazului urmată de fracționare la temperaturi scăzute. Metoda a fost utilizată în patentul original Hüls, însă prezintă următoarele dezavantaje : consum mare de energie și transformarea unei părți din acetilenă în derivați acetilenici superiori datorită presiunilor înalte și temperaturilor scăzute.

c) Absorbția selectivă a componentilor, în condiții determinate de temperatură; este metoda cea mai utilizată. Un solvent ideal pentru recuperarea acetilenei trebuie să aibă următoarele caracteristici :

- să dizolve cantități mari de acetilenă la temperaturi și presiuni reduse ;
- solubilitatea acetilenei să descrească rapid cu temperatura pentru a permite o regenerare ușoară a solventului;
- să aibă o presiune de vapori scăzută, viscozitate mică,





punct de congelare scăzut, stabilitate termică bună și să nu reacționeze cu ceilalți componenți din gaze.

Dintre diverșii solvenți folosiți în practica industrială, în industria acetilenei s-au cercetat : apa, amoniacul, metanolul, acetona,  $\gamma$ -butirolactona, dimetil formamida, n-metil piroxidona și dimetil sulfoxidul - ultimii trei solvenți fiind cei mai utilizați.

Unii componenți ca  $H_2$ , CO,  $CH_4$  sînt relativ insolubili în solvenții acetilenei, deci ușor de îndepărtat. Olefinele și aro-matele au o solubilitate moderată, în schimb acetilenele superioare (vinil-acetilena, diacetilena) sînt chiar mai solubile decît acetilena însăși. În plus, multe hidrocarburi nesaturate pot polimeriza ușor impurificînd solventul, ceea ce aduce mari neajunsuri în procesul de separare, iar uneori pot conduce chiar la explozii.

În general, fluxul tehnologic de separare a acetilenei din gaze necesită mai multe etape ( fig.III.14) :

- Separarea negrului de fum prin trecerea gazului prin cicloane, scrubere cu apă, filtre electrice.
- Îndepărtarea combinațiilor acide ( $CO_2$ , HCN,  $H_2S$  etc) prin spălare cu apă și soluții alcaline (hidroxid de sodiu, etanol-amine etc.).
- Îndepărtarea hidrocarburilor olefinice și aromatice prin absorbție cu o fracțiune de țitei.
- Separarea acetilenei prin absorbție cu solvent selectiv.

#### III. 4 Gazul de sinteză.

Amestecul de CO și  $H_2$  , în proporții variabile (de la 1:1 pînă la 1:3) cunoscut sub numele de "gaz de sinteză" este utilizat în prezent, pentru obținerea unui număr însemnat de produse de larg consum industrial. Astfel, modificînd condițiile de lucru: temperatură, presiune, concentrația relativă a componenților din amestecul de reacție, catalizator etc. se pot obține amestecuri de hidrocarburi saturate și nesaturate cu lungimea catenei variabilă (respectiv carburanți lichizi și chiar parafine solide), alcool metilic și alcooli superiori, aldehide, cetone, esterii, acizi. În afară de aceasta, prin conversia CO la  $CO_2$  și îndepărtarea acestuia din gaze se obține hidrogen, utilizat în mod curent pentru sinteza amoniacului și la hidrogenări, iar prin separarea CO, din gazul de sinteză și folosi-

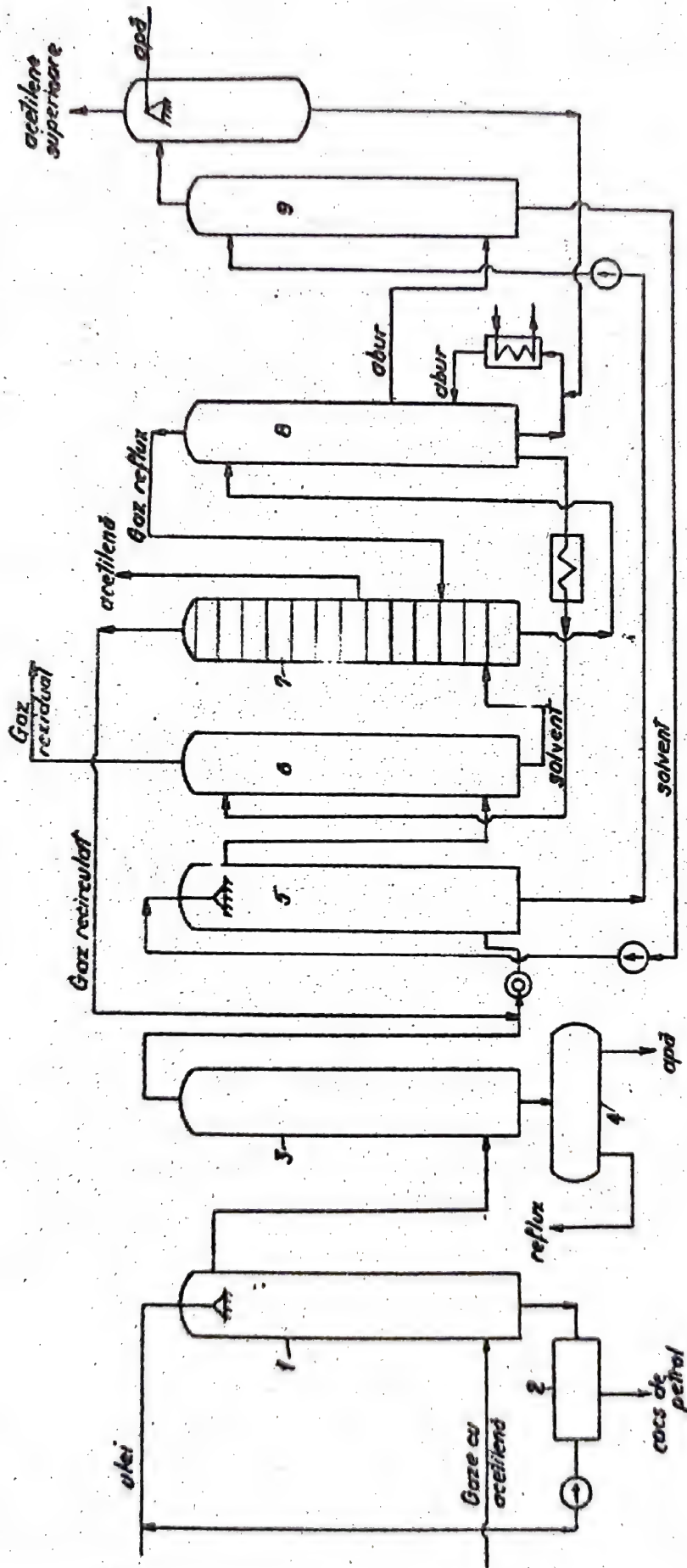


Fig. III.14 Separarea acetilenei din gaze după procedeul BASF  
 1,5-scruber; 2-blază de distilare; 3-turn de răcire;  
 4-separator; 6-absorber; 7-coloană de rectificare;  
 8-stripper; 9-separator de vacuum.



rea acestuia la obținerea formiatului de sodiu și calciu, rezultă materia primă de bază în fabricarea acidului formic și oxalic.

Deci, chimizarea metanului sub această formă este o cale extrem de valoroasă.

### III.4.1. Metode de obținere.

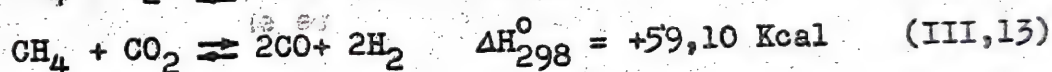
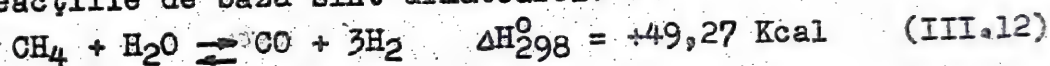
Cea mai veche metodă de obținere a gazului de sinteză este gazeificarea cărbunilor de pământ cu vapori de apă (v.cap.I, p. 11).

Obținerea gazului de sinteză din metan se poate realiza prin următoarele căi :

- conversia cu vapori de apă sau bioxid de carbon;
- oxidare parțială cu oxigen;
- oxidare parțială, simultan cu conversie cu vapori de apă sau bioxid de carbon.

#### III.4.1.1. Conversia metanului cu vapori de apă sau bioxid de carbon.

Reacțiile de bază sînt următoarele :



Reacțiile de conversie sînt reversibile, endoterme, se desfășoară cu mărire de volum, deci pentru deplasarea echilibrului în sensul formării gazului de sinteză sînt necesare temperaturi ridicate și presiuni scăzute. Variația energiei libere de formare cu temperatura, în intervalul 298-1673°K, prezentată în tab. III 9, arată că din punct de vedere termodinamic formarea gazului de sinteză poate avea loc la temperaturi peste 600°C.

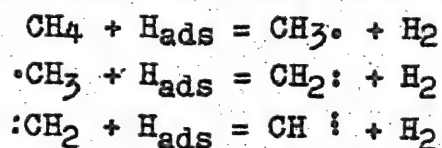
Tab. III.9 Energiile libere de formare, raportate la un atom de carbon din reacție, în Kcal.

Reacția:	Energiile libere, la temperaturile, °K							
	298	473	673	873	1073	1273	1473	1673
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	33,9	24	+13,5	-3,2	-11,7	-22,9	-33,8	-45,2
$1/2\text{CH}_4 + 1/2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	20,4	14	+ 6,3	+1,0	-5,4	-12,0	-18,6	-24,0

În practică, procesul de conversie a metanului se conduce la temperaturi de 600-1100°C, la presiune normală, în prezență de catalizator pe bază de nichel cu suport de masă refractară, activată cu oxid de magneziu.

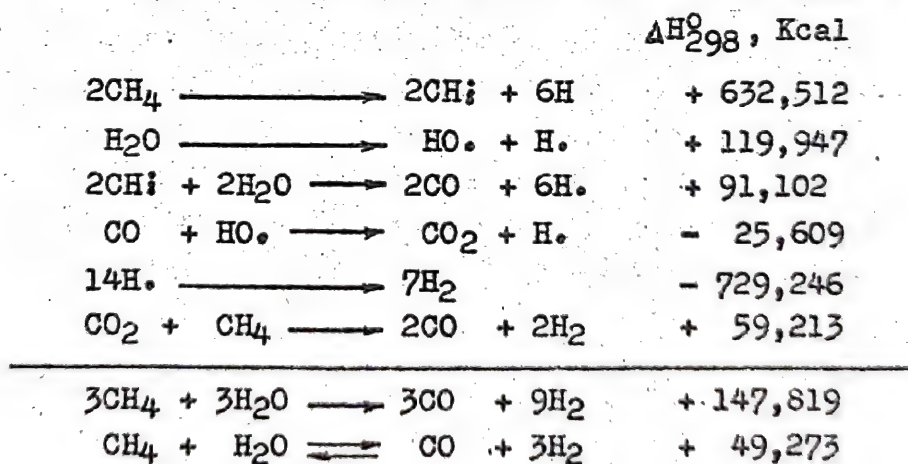
Din studiile cinetice efectuate s-a ajuns la concluzia că reacțiile de conversie a metanului cu vapori de apă și bioxid de carbon au loc la viteze aproape egale (timp de contact 0,05 - 0,1 s).

Se presupune că aceste reacții decurg printr-un mecanism radicalic, al cărui stadiu primar îl constituie dehidrogenarea metanului în contact cu catalizatorul în urma reacțiilor dintre atomii de hidrogen adsorbiți pe suprafața nichelului metalic și moleculele de metan, conform următoarei scheme :

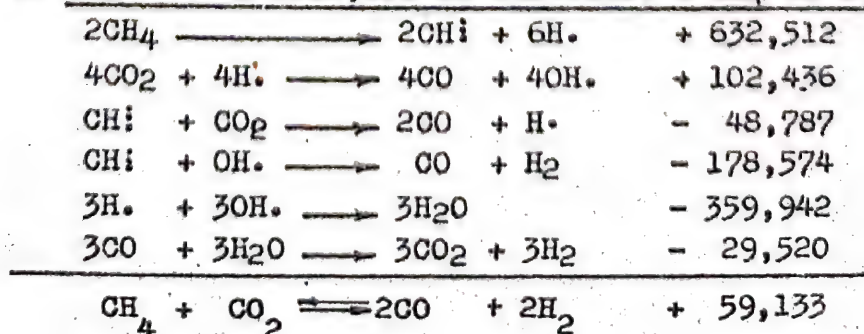


Dehidrogenarea moleculei de metan se realizează cu viteză mare pînă la radicalul metin, care este radicalul cel mai stabil. Mecanismul probabil după care se continuă aceste reacții este următorul :

A. Mecanismul reacției de conversie a CH<sub>4</sub> cu H<sub>2</sub>O.



B. Mecanismul reacției de conversie a CH<sub>4</sub> cu CO<sub>2</sub>





Compoziția medie a gazelor obținute este dată în tab. III. 10.

Tab. III.10 Conversia metanului la gaz de sinteză.

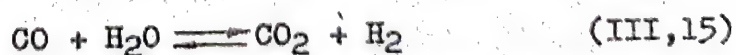
Nr.		Raportul reactanților	Temperatura °C	Timp. de contact s	Compoziția gazului, %				
					CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
I.	Teoretic	1 vol. CH <sub>4</sub> / 1 vol. H <sub>2</sub> O	700	-	18,0	65,0	8,5	2,8	5,6
	Practic	"	600-750	0,05-0,15	18,6	65,6	8,2	1,9	5,7
II	Teoretic	1 vol. CH <sub>4</sub> / 1 vol. CO <sub>2</sub>	800	-	48,7	46,4	2,5	1,3	1,1
	Practic	"	700-800	0,05-0,1	46,9	38,1	8,2	2,8	4,0

Un factor important care influențează reacția III.12 este raportul reactanților, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>; cu cât acest raport este mai mare cu atât procesul de conversie se poate reduce la o temperatură mai scăzută și se formează o cantitate mai mare de hidrogen fiind favorizată reacția :



Totodată, o cantitate în exces de vapori de apă este necesară și pentru a limita reacția secundară de cracare a metanului la negru de fum, care depunându-se pe suprafața catalizatorului îi reduce activitatea și perioada de utilizare. Mărind raportul H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> la 5 se poate obține un gaz cu compoziția : 4,6 % CO, 76 % H<sub>2</sub>, 3,8 % CH<sub>4</sub> și 1,6 % CO<sub>2</sub>. În practică, se lucrează cu raportul H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 1,7-3,5, în cazul când se urmărește a se obține un gaz de sinteză cu un conținut ridicat de hidrogen (raport H<sub>2</sub>/CO > 2) utilizat, în special, la obținerea amestecului de H<sub>2</sub> și N<sub>2</sub> necesar sintezei NH<sub>3</sub>.

Pentru gazul de sinteză cu raportul H<sub>2</sub>/CO < 2, utilizat în sinteza organică, se efectuează o conversie mixtă a metanului cu vapori de apă și bioxid de carbon. Prin adăugarea de CO<sub>2</sub>, echilibrul :



este deplasat spre stînga. Prin studii termodinamice au fost stabilite condițiile de temperatură și proporțiile reactanților (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O(v) și CO<sub>2</sub>) pentru a se putea obține gaz de sinteză cu raportul H<sub>2</sub>/CO de la 0,5 - 2.

În fig. III.15 este prezentată schema tehnologică de obținere a gazului de sinteză prin conversia metanului cu vapori de apă. Deși gazul metan din țara noastră este destul de pur

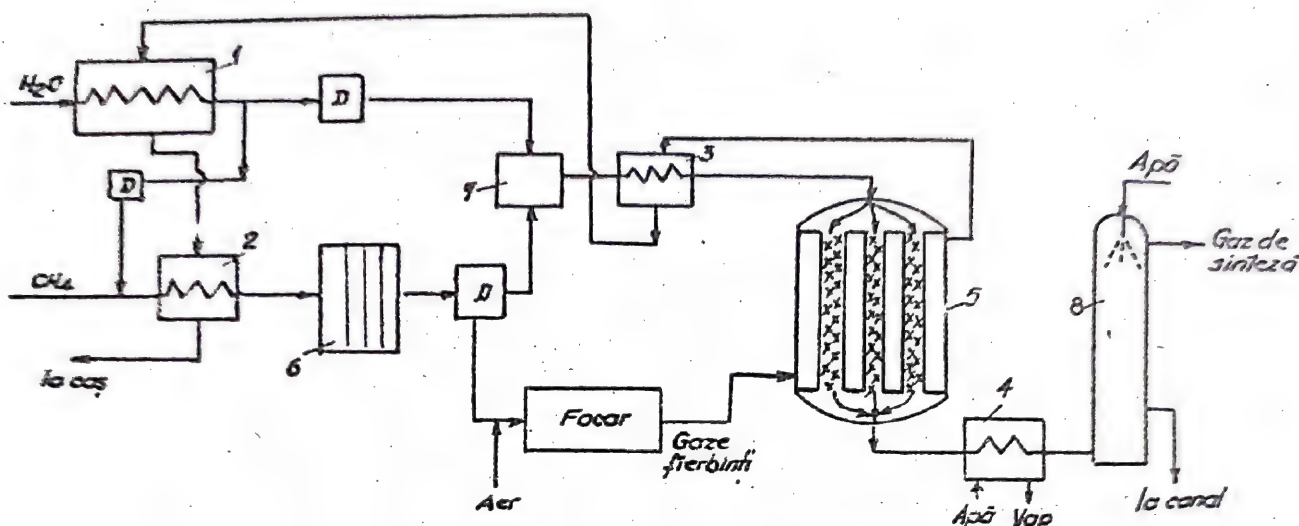
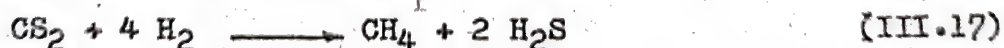
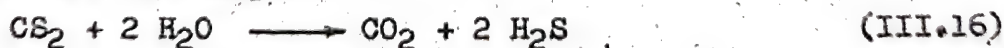


Fig. III.15 Conversia metanului cu vapori de apă.

este necesară o purificare prealabilă de compușii cu sulf, întrucât aceștia sînt otrăvuri puternice pentru catalizator.

În acest scop, metanul este amestecat cu vaporii de apă și preîncălzit pînă la 400°C, în schimbătoare de căldură (1 și 2). Apoi este trecut într-o instalație de purificare (6), formată din turnuri umplute cu oxizi de fier alcalinizat, cu scopul de a transforma compușii organici cu sulf din gaz în hidrogen sulfurat; de exemplu :



și turnuri umplute cu oxid de zinc, care rețin hidrogenul sulfurat :



În continuare, gazul metan purificat este amestecat cu cantitatea necesară de abur (7) și după ce trece printr-un schimbător de căldură (3) este introdus în reactor (5). Reactorul are o construcție tubulară în interiorul tuburilor fiind plasat catalizatorul, iar printre tuburi circulă gaze de arde-

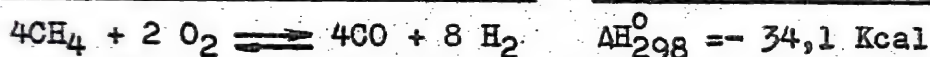
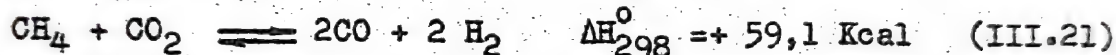
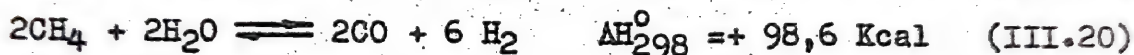


re, pentru menținerea temperaturii de regim.

Gazele de ardere, înainte de a fi eliminate la coș trec prin schimbătoare de căldură (1-3) preîncălzind astfel reac-tanții. Gazul de sinteză rezultat, după ce se răcește, în schim-bătoare de căldură (4) și turnuri de răcire (8), este trecut la prelucrare.

### III.4.1.2. Oxidarea parțială a metanului cu oxigen.

Metoda de conversie a metanului prezintă dezavantajul că se bazează pe reacții endotermice și transportul de căldură spre masa de reacție pune probleme constructive grele și măreș-te consumul de energie. Obținerea gazului de sinteză prin oxi-darea metanului cu oxigen înlătură parțial aceste dificultăți, întrucît în acest caz procesul se desfășoară conform reacțiilor:



sau



Deci reacția este ușor exotermă și prin urmare procesul poate fi condus autotermic. Pentru a obține o anumită valoare a ra-portului  $\text{H}_2/\text{CO}$  și absența negrului de fum se variază parame-trii de regim: presiunea, temperatura și raportul reactanților. Cel mai adesea oxidarea metanului la gaz de sinteză, în absen-ța catalizatorului, este condusă la  $1300^\circ\text{C}$ , 20 at. și raportul  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  egal cu 0,55.

### III.4.1.3. Oxidarea parțială a metanului, simultan cu conversia cu vapori de apă.

Intrucît, la oxidarea parțială a metanului este recoman-dabil a se adăuga o cantitate de vapori de apă în vederea com-baterii formării și depunerii negrului de fum, metoda cea mai des utilizată în practica industrială pentru obținerea gazului de sinteză este conversia simultană a metanului cu oxigen și vapori de apă. Această metodă se realizează la temperaturi de  $850^\circ\text{C}$ , în reactoare confecționate din material refractar, um-plute cu catalizator de nichel pe suport de oxid de magneziu (fig. III.16).

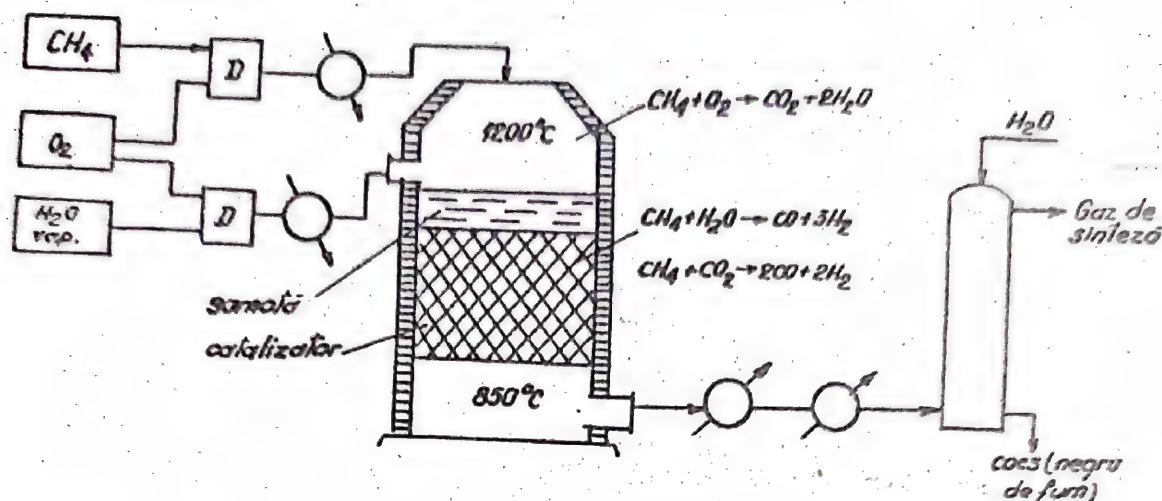


Fig. III.16 Conversia simultană a metanului cu oxigen și vaporii de apă.

#### III.4.2. Domenii de utilizare.

Indiferent de metoda de obținere, gazul de sinteză nu se livrează ca atare; se folosește în cadrul aceleiași combinat, în diverse scopuri dintre care se remarcă :

- obținerea amestecului de azot și hidrogen necesar sintezei amoniacului (v. partea a III-a);
- sinteza hidrocarburilor lichide și solide (procedeul Fischer-Tropsch);
- fabricarea alcoolului metilic și a alcoolilor superiori;
- obținerea de alcooli, aldehide, acizi prin sinteza "oxo" ;
- separarea hidrogenului și a oxidului de carbon etc.

##### III.4.2.1. Hidrocarburi din gaz de sinteză (procedeul Fischer-Tropsch).

În 1923 Franz Fischer și Hans Tropschau arătat că se pot obține substanțe organice prin hidrogenarea oxidului de carbon, în prezență de catalizator pe bază de fier activat cu alcali. Acest proces a fost denumit "Synthol", iar produsul "Synthin" (ulei sintetic). La 100-150 at și circa 400°C produsul era format în principal din compuși oxigenați și mici cantități de hidrocarburi; când presiunea a fost redusă la circa 7 at. produsele de reacție conțineau hidrocarburi parafinice și monoolefinice, cu mici cantități de compuși oxigenați.



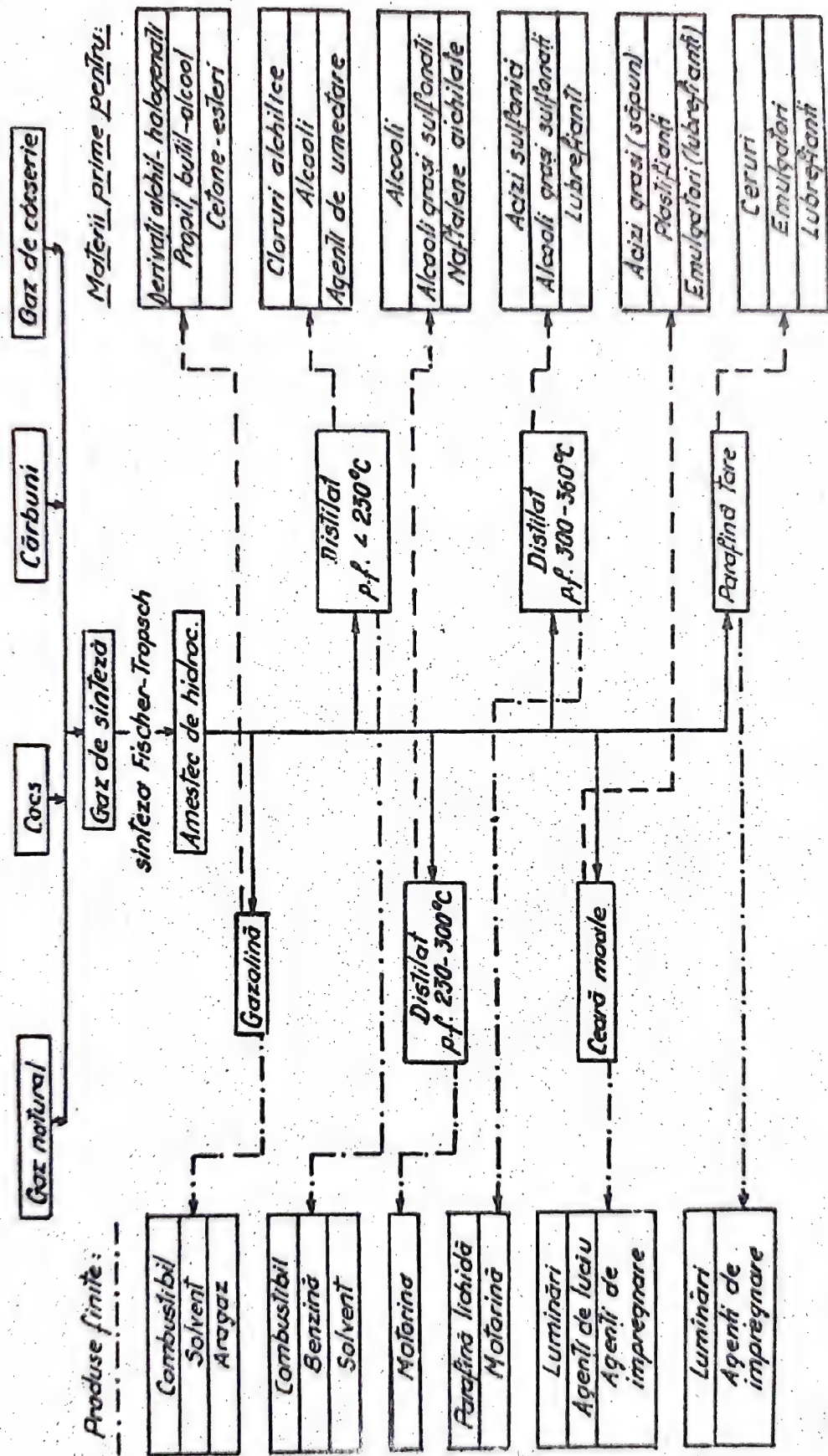
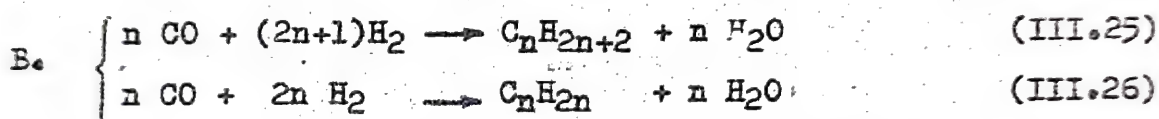
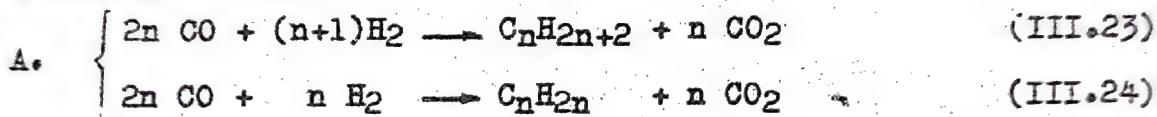


Fig. III.17-Direcții de valorificare a produselor rezultate prin sinteza Fischer - Tropsch.

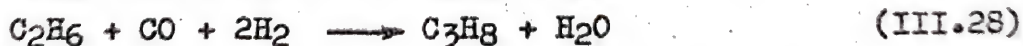
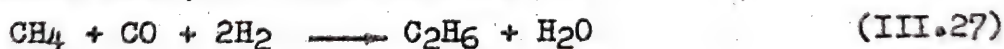
Din cercetările efectuate ulterior s-a stabilit că distribuția componentelor din produsul final poate fi variată mult, prin schimbarea catalizatorului și a condițiilor de lucru, astfel încît să predomine hidrocarburile sau compușii oxigenați.

Deși, sinteza Fischer-Tropsch, în prezent nu este economică pentru țara noastră, studiarea ei prezintă o importanță deosebită întrucît poate conduce la obținerea unor produse de mare utilitate practică (fig. III.17) folosind drept materii prime cărbunii de pământ sau gazele naturale, care pot înlocui astfel țițeiul.

Reacțiile principale care au loc în sinteza hidrocarburilor depind de raportul  $\text{CO}/\text{H}_2$ , temperatură, presiune și catalizatorul utilizat, putînd fi exprimate în general, prin următoarele ecuații :



Energiile libere, pentru reacțiile care conduc la formare de  $\text{CO}_2$  sînt negative la temperaturi sub  $430^\circ\text{C}$ ; reacțiile care conduc la formare de apă sînt mai puțin favorabile, însă au energii libere negative sub circa  $350^\circ\text{C}$ . Aceasta este numai în parte valabil deoarece reacțiile de formare a unor hidrocarburi superioare nu au loc într-o singură treaptă. Totuși, dacă se consideră reacțiile intermediare ca :



ecuația (III.27) are energia liberă negativă pînă la circa  $330^\circ\text{C}$ , iar ecuația (III.28) pînă la  $370^\circ\text{C}$ .

La formarea parafinelor, curbele ce reprezintă variația energiei libere de formare în funcție de temperatură sînt aproximativ linii drepte și paralele; cu creșterea greutateii moleculare se deplasează spre valori numerice pozitive din ce în ce mai mari, în mod descrescător, avînd tendința unei limite în apropierea liniei pentru n-eicosan (fig. III.18).

Curbele pentru variația energiei libere de formare a hidrocarburilor monoclefinice (fig. III.19) în raport cu numărul



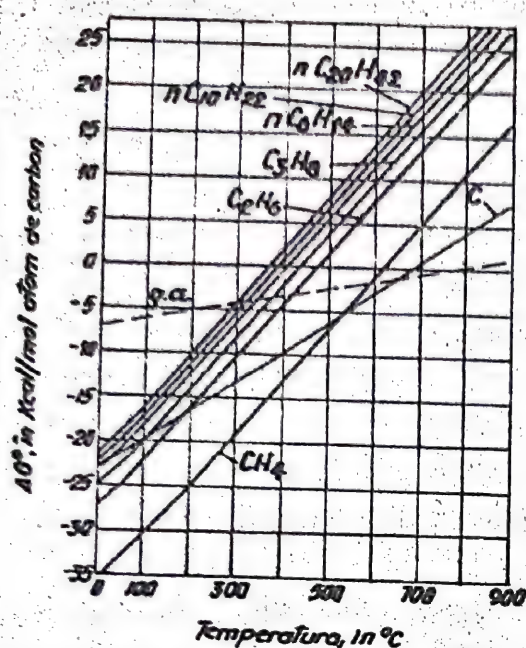


Fig. III.18. Energiile libere de formare pentru parafine (apa ca produs oxigenat). Energiile libere pentru reacțiile de tip A ( $\text{CO}_2$  ca produs oxigenat) pot fi obținute prin adăugarea energiei libere a reacției gazului de apă :

$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2 \text{ (g.a.)}$$

la energia liberă a reactanților de tip B.

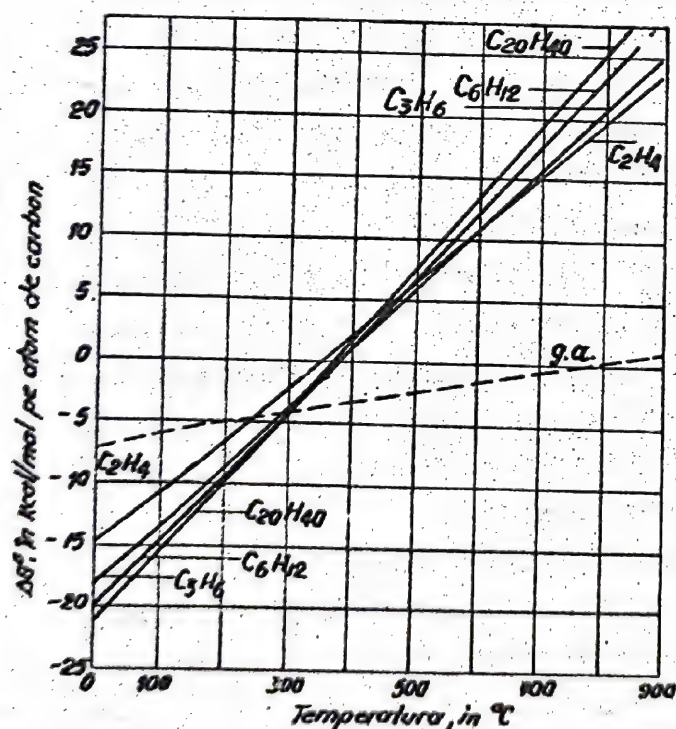


Fig. III.19 Energiile libere de formare pentru olefine după reacții de tip B (apa ca produs oxigenat). Energiile libere pentru reacții de tip A ( $\text{CO}_2$  ca produs oxigenat) pot fi obținute prin adăugarea energiei libere a reacției gazului de apă (g.a.).

atomilor de carbon din moleculă, își schimbă atât panta, cât și sensul variației: pînă la circa  $300^\circ\text{C}$  prezintă valori numerice negative din ce în ce mai mari cu creșterea greutății moleculare, în timp ce după  $400^\circ\text{C}$  (cu excepția etilenei) se inversează.

Deci, în sinteza Fischer-Tropsch, după cum se observă din curbele prezentate, limita superioară de temperatură este de circa  $400^{\circ}\text{C}$  și întrucît creșterea presiunii favorizează desfășurarea reacțiilor, apare că nu există limită termodinamică pentru maximul de greutate moleculară a hidrocarburii care se formează. În practică, spre exemplu : în prezența catalizatorului de Co și  $\text{ThO}_2$ , la presiunea de 1,5 at se obțin randamente mari în benzină; la 5 at în produsele finale se obțin cantități importante de produse uleioase; la 15 at se formează randamente mari de parafine solide. La presiuni mai ridicate 30-300 at, în prezența unor catalizatori speciali (Ru metalic) în produsele de reacție se găsesc procente ridicate de hidrocarburi aromatice și izoparafinice.

În general, toți catalizatorii activi pentru sinteza Fischer-Tropsch se găsesc în grupa a VII-a a sistemului periodic. Astfel: Fe, Ni, Co și Ru au fost folosiți în acest scop. Catalizatorul original, pe bază de fier, folosit în sinteză își pierdea rapid activitatea ca rezultat al depunerii de carbon și hidrocarburi grele pe suprafața sa. Pentru aceste considerente și datorită faptului că majoritatea lucrărilor au fost conduse la presiunea atmosferică, catalizatorul de fier a fost ignorat în următorii 10 ani. Totuși, în 1936 s-a găsit că randamentul pe catalizator de fier poate fi dublat și durata de utilizare crescută de câteva ori prin ridicarea presiunii la circa 15 at. Aceasta a renăscut interesul pentru catalizatorii de acest tip și după câțiva ani de cercetări, s-a stabilit că unii catalizatori de fier, activați cu alcali, pot avea o durată de acțiune de câteva luni.

Pe de altă parte, s-a găsit că unii catalizatori de Ni și Co sînt activi chiar la presiunea atmosferică și că durata lor de funcționare poate fi crescută prin adăugare de promotori:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  și folosirea drept suport a kisselgurului sau a oxidului de aluminiu hidratat. Catalizatorul care a dat cele mai bune rezultate în practică, la presiuni de 1,5-12 at, are următoarea compoziție : 100 p Co, 5 p  $\text{ThO}_2$ , 8-11 p  $\text{MgO}$  și 180-220 p kisselgur.

Din cauza efectelor defavorabile ale temperaturilor ridicate asupra stabilității, selectivității și activității catalizatorilor, limita superioară, prescrisă termodinamic, nu este admisă în practică; pentru catalizatorii pe bază de Fe temperatura de reacție trebuie menținută la  $270-330^{\circ}\text{C}$ , iar pentru



cei pe bază de Ni și Co între 170-200°C.

Avînd în vedere faptul, că reacțiile de sinteză a hidrocarburilor sînt puternic exoterme, eliminarea rapidă a căldurii de reacție a constituit o problemă destul de dificilă pentru realizarea procesului la scară industrială. Se folosesc în acest scop: fie reactoare tubulare, formate din circa 2000 tuburi înguste ( $\varnothing = 15-16$  mm), în care se introduce 8-10 m<sup>3</sup> catalizator, fie reactoare cu catalizator în strat fluidizat prevăzute cu serpentine prin care circulă apă de răcire. Căldura de reacție este deci eliminată prin utilizarea ei la producerea vaporilor de apă, obținîndu-se circa 5 kg abur pe kg produs lichid format; randamentul în hidrocarburi putînd ajunge la 180 g/m<sup>3</sup>, respectiv 92 % din cel teoretic.

Produsul obținut este format dintr-un amestec gazos de parafine și olefine (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), benzină (punct de fierbere pînă la 180°C) cu cifră octanică de la 40 la 90 după natura catalizatorului; carburant Diesel de înaltă calitate (punct de fierbere 180-230°C); fracțiuni lichide cu limite de fierbere 230-320°C și hidrocarburi solide, utilizate în diferite domenii (fig. III.17).

#### III.4.2.2. Alcoolul metilic.

Alcoolul metilic constituie o materie primă importantă pentru fabricarea aldehidei formice, dimetilsulfatului, metilaminei, acidului acrilic, esterilor metilici, inhibitorilor, antigeluri, firmisuri, coloranți etc. În stare pură este utilizat ca solvent sau ca aditiv la carburanți.

Adăugarea de alcool metilic la benzină produce o creștere a cifrei octanice atît timp cît proporția de alcool nu depășește 40 %, totuși în tehnică nu se admit amestecuri peste 10 % întrucît sînt puțin stabile. În țările care nu au o producție proprie de benzină se utilizează uneori drept carburant amestecul de alcool metilic și alcooli superiori, care se poate obține direct prin sinteză; însă în acest caz crește consumul de carburant deoarece puterea calorică a metanolului este jumătate din cea a benzinei ( $Q_{CH_3OH} = 4665$  Kcal/Kg;  $Q_{benzină} = 10.500$  Kcal/Kg).

#### Metode de obținere.

Pînă nu demult, metanolul era obținut ca produs secundar la distilarea lemnului; astăzi, acesta este fabricat aproape



în exclusivitate din gazul de sinteză, conform reacției :



$$\Delta G_{298}^\circ = -5,96 \text{ Kcal}$$

Reacția fiind exotermă și avînd loc cu o contracție de 2/3 din volum, conversia la metanol este favorizată de scăderea temperaturii și folosirea presiunilor înalte. Din tab. III.11 se constată că, la presiunea atmosferică, la 0°C echilibrul este deplasat puternic spre formare de metanol, iar la circa 200°C conversia metanolului la echilibru este neglijabilă. Pe de altă parte, este știut faptul că, viteza de reacție crește cu temperatura, deci pentru ca procesul să fie rentabil în practică, în funcție de natura catalizatorului sînt necesare temperaturi de 200-400°C. De asemenea, din datele prezentate în tab. III.11

Tab. III.11 Valori termodinamice în sinteza metanolului.

Variația constantei de echilibru cu temperatura		Efectul presiunii asupra con- versiei la echilibru, la 573°K	
Temperatura °K	$K_p^{\text{II}}$	Presiunea at	Conversia la e- chilibru, %
273	527,45	10	0,0
373	10,80	25	1,7
473	$1,695 \cdot 10^{-2}$	50	8,0
573	$2,316 \cdot 10^{-4}$	100	24,2
673	$1,091 \cdot 10^{-5}$	200	48,7
		300	62,3

II Pentru determinarea constantei de echilibru:  $K_p = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}^2}$ , se pot utiliza fugacitățile, întrucît procesul decurge la presiuni înalte; în domeniul temperaturilor utilizate în practică, valori aproximative ale constantei de echilibru pot fi calculate cu ajutorul relației :

$$\log K = \frac{5304}{T} - 12,89$$

și fig. III.20 se observă că la presiuni sub 25 at procentul de transformare este nul și devine apreciabil numai la presiuni mari, circa 200-300 at.

În afară de reacția principală, pot avea loc și o serie de reacții secundare (tab. III.12).



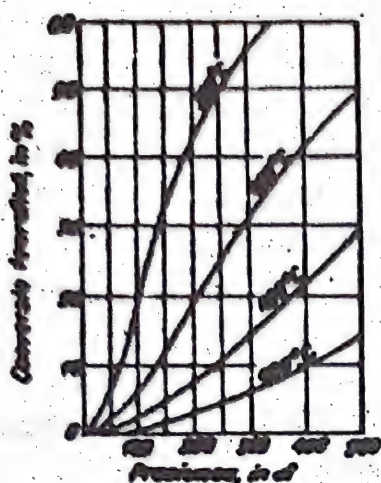


Fig. III.20 Conversia teoretică în metanol, funcție de presiune și temperatură.

Din tab. III.12 rezultă că formarea parafinelor este favorizată termodinamic mai mult decât reacția de formare a metanolului la toate temperaturile; în schimb, presiunile ridicate favori-

zează formarea metanolului.

Tab. III.12 Reacții posibile în sinteza metanolului.

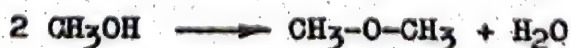
Reacția	$\Delta H_{298}^0$ , Kcal	$\Delta G_{298}^0$ , Kcal	$\Delta H_{600}^0$ , Kcal	$\Delta G_{600}^0$ , Kcal	Nr
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-21,68	- 5,9	-24,25	+10,8	III.29
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{v})$	-49,25	-33,95	-52,04	-17,27	III.30
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-59,11	-40,78	-61,30	-21,22	III.31
$2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	-82,96	-51,52	-87,58	-17,58	III.32
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}$	-	-	- 2,52	+15,14	III.33
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-20,4	-12,5	-21,50	- 4,01	III.34
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-10,3	-6,80	9,29	- 3,93	III.35
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}(\text{s})$	-41,22	-28,64	-41,46	-15,73	III.36
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-11,83	-	-14,49	+14,91	III.37

În plus, sînt posibile și alte reacții secundare ca :

a) Reacția ulterioară a metanolului cu CO conducînd la alcooli superiori :



b) Formarea de dimetil eter prin eliminare de apă din metanol :



c) Deshidratarea alcoolilor superiori cu formare de olefine :



d) Reacția dintre alcooli și acizi cu formare de esteri etc.

Deci, obținerea metanolului este posibilă numai prin folosirea unui catalizator selectiv, care să favorizeze reacția principală și să inhibe reacțiile secundare.

În literatura de specialitate sînt descrise diferite tipuri de catalizatori, totuși în practică numai două tipuri au dat rezultate acceptabile și anume: catalizatorii pe bază de zinc și cei pe bază de cupru.

I. Oxidul de zinc pur este un catalizator slab, însă activitatea sa poate fi mult mărită prin adăugarea unui promotor:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ . Catalizatorul cel mai des utilizat este  $\text{ZnO}$  activat cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; activitatea unui astfel de catalizator este maximă la un procent de 25-30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , însă în practică se utilizează un catalizator cu circa 11 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  întrucît acesta are o selectivitate mult mai mare decît un catalizator cu un procent mai ridicat de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Selectivitatea catalizatorului ca și puritatea metanolului obținut este puternic afectată de prezența impurităților. Astfel, urme de Fe sau Ni favorizează reacțiile de formare ale metanolului, iar prezența substanțelor alcaline favorizează sinteza alcoolilor superiori. Catalizatorii pe bază de  $\text{ZnO}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nu sînt însă sensibili la impuritățile din gaze, cum ar fi  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{As}$  etc. În general, în prezența catalizatorilor de acest tip, reacția de sinteză a metanolului poate fi condusă, cu randamente bune, la temperaturi de 300-400°C și presiuni de 250-300 at.

II. Un alt tip important de catalizator este cel pe bază de cupru, activat cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau urme de alcali ; spre exemplu un catalizator ternar :  $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$  este considerat a fi foarte activ. Catalizatorii pe bază de cupru prezintă următoarele avantaje : sînt activi la temperaturi sub 300°C (unde catalizatorii pe bază de Zn nu au o activitate apreciabilă), pot conduce la conversii rentabile în metanol la presiuni relativ joase (50 at) și inhibă complet reacțiile de formare a metanolului.

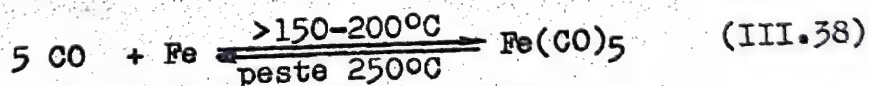
Acești catalizatori sînt însă susceptibili la supraîncălziri și impuritățile din gaze; de ex: sînt rapid și permanent otrăviți de compuşii cu sulf, din care cauză folosirea lor în practică este limitată. În ultimii 10 ani, au fost puse în



funcțiune fabrici de obținere a metanolului la presiune joasă (50 at) pe bază de astfel de catalizatori (în SUA, Anglia și RDG) însă nu au fost publicate date complete asupra compoziției catalizatorului.

În general, cinetica procesului de obținere a metanolului este complicată; limitarea reacției în sinteză apare a fi reacția dintre moleculele adsorbite pe suprafața catalizatorului. S-a constatat că atunci când în amestecul de reacție se găsește mai mult oxid de carbon decât valoarea stoechiometrică, randamentul în metanol scade. În mod similar, când hidrogenul este în exces față de valoarea stoechiometrică, el poate fi un factor de creștere a randamentului. Explicarea pare a fi aceea că oxidul de carbon este mai puternic adsorbit decât hidrogenul, așa că în scopul de a obține un amestec stoechiometric ( $2H_2/CO$ ) pe suprafața catalizatorului, raportul în fază gazoasă trebuie să fie mai mare. S-a observat de asemenea, că mici cantități de  $CO_2$  în amestecul de reacție favorizează conversia la metanol deoarece descrește formarea eterului metilic, reduce transformarea  $CO$  la  $CO_2$  și permite un control mai bun al temperaturii, în sinteză. În practică, raportul  $H_2/CO$  variază între 2:1 și 3:1 după tipul catalizatorului; se dă mai jos un exemplu al compoziției amestecului de reacție: 28,8 %  $CO$ ; 63,7 %  $H_2$  și 7,5 %  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  folosit în cazul catalizatorilor de  $ZnO$  și  $Cr_2O_3$ .

De asemenea, trebuie evitat pătrunderea în zona de reacție a pentacarbonilului de fier, care se poate forma datorită acțiunii oxidului de carbon asupra fierului din materialul din care e confecționat utilajul, conform reacției :



Pentacarbonilul de fier, pătruns în zona de reacție unde temperatura este de  $300-400^{\circ}C$ , se descompune punând în libertate fier, care se poate depune pe suprafața catalizatorului reducându-i activitatea, sau poate activa desfășurarea reacțiilor secundare, în special III-30 și III.31, care au loc cu mare degajare de căldură, fapt ce poate conduce la supraîncălziri locale și chiar la explozii. Pentru a evita pătrunderea pentacarbonilului de fier în reactor, înaintea acestuia se plasează un filtru prevăzut cu cărbune activ.

În afară de temperatură, presiune, natura catalizatorului



și compoziția gazelor, gradul de conversie este influențat și de viteza volumetrică și anume pe măsură ce viteza de trecere a amestecului gazos prin reactor crește, procentul de conversie scade. Totuși, în practica industrială se lucrează cu viteze volumetrice destul de mari (10.000-30.000 l/oră.1 cataliz.) în scopul de a obține productivități rentabile; mărirea productivității se explică prin faptul că viteza volumetrică crește mai repede decât scade procentul de conversie, care în acest caz este 5-20 %. După separarea metanolului format din gazele de reacție acestea sunt reîntoarse în circuit (fig. III.21).

Amestecul de reacție, în prealabil purificat, este comprimat la circa 250-300 at în compresorul cu cinci trepte (1) și trecut apoi prin separatorul de ulei (3) și prin filtru cu cărbune activ (5) pentru a reține  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  din gaze. Instalația poate fi prevăzută cu două separatoare de ulei și două filtre, unul care funcționează și unul de rezervă.

Din filtrul (5) gazele trec într-o conductă centrală, unde se unesc cu gazele recirculate, care sunt transportate cu compresorul (2). Amestecul de gaze trece din nou printr-un separator de ulei (4) și apoi în distribuitorul (6). Cea mai mare parte din gaze intră în schimbătorul de căldură (7) unde se preîncălzește până la  $320^\circ\text{C}$  și apoi este introdus în coloana de sinteză (8) (schema și principiul de funcționare a coloanei de sinteză sunt prezentate în fig. III.22). Restul de gaze intră direct în coloana de sinteză, pe la partea inferioară. La începutul ciclului de fabricație, când catalizatorul este proaspăt, cantitatea de gaze reci reprezintă 20-40 % din volumul total al gazelor, scăzând apoi treptat, odată cu îmbătrânirea catalizatorului, până la 5-10 %.

Gazul reacționat trece prin schimbătorul de căldură (7) și răcitorul (9), unde se răcește până la  $30^\circ\text{C}$ , iar apoi în separatorul (12) în care se separă metanolul condensat. Cea mai mare parte din gazele necondensate sunt recirculate, iar o mică parte sunt eliminate în atmosferă, pentru a menține procentul de gaze inerte în anumite limite (max. 10 %).

Cu ajutorul ventilului (14), în separatorul (13) metanolul brut este destins la presiunea atmosferică, pentru a fi eliberat de gazele dizolvate în el, apoi este trimis cu ajutorul pompei (15) la filtrul (16) și de aici la secția de purificare.

După compoziția gazelor inițiale și a condițiilor de lucru utilizate se obține un metanol brut cu următoarea



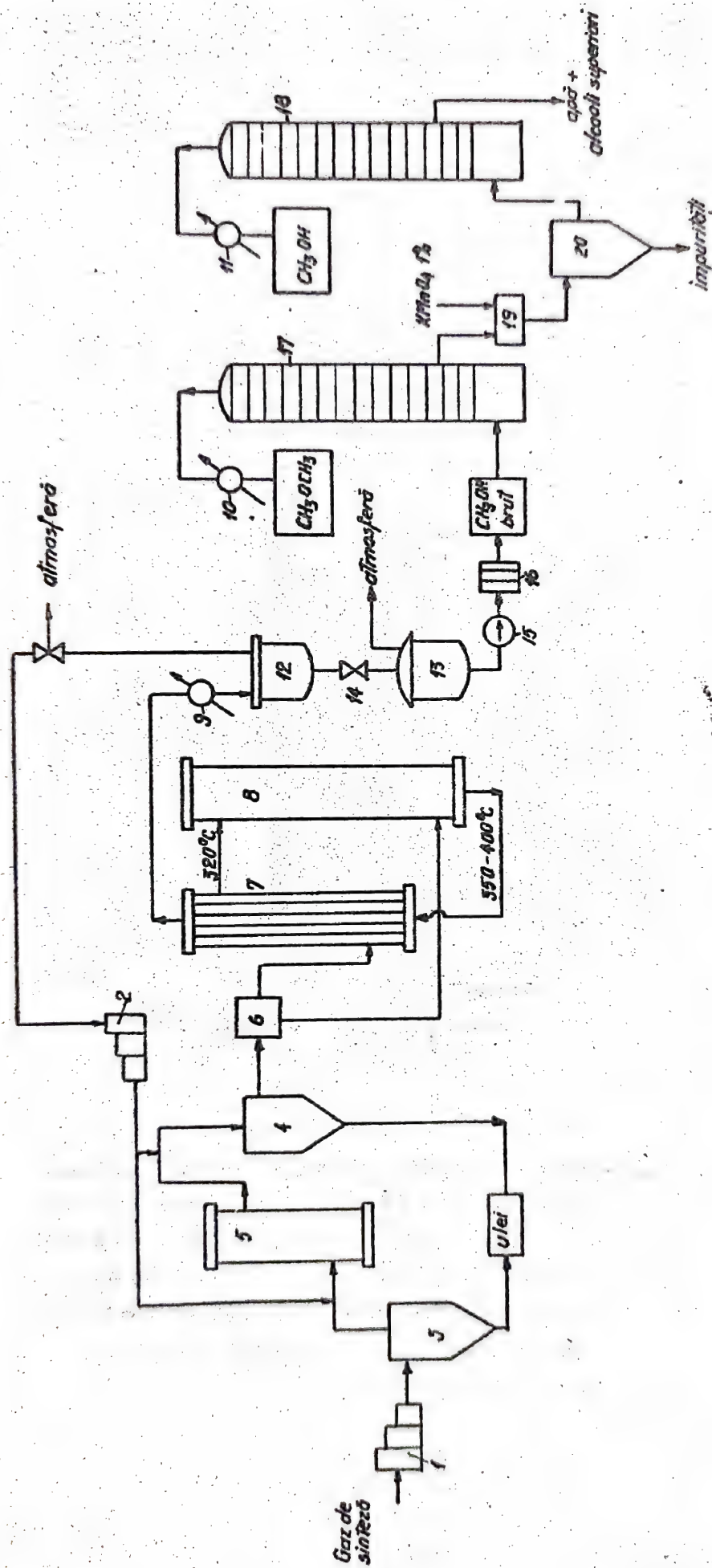


Fig. III.21 Schema tehnologică pentru sinteza metanolului la presiune înaltă

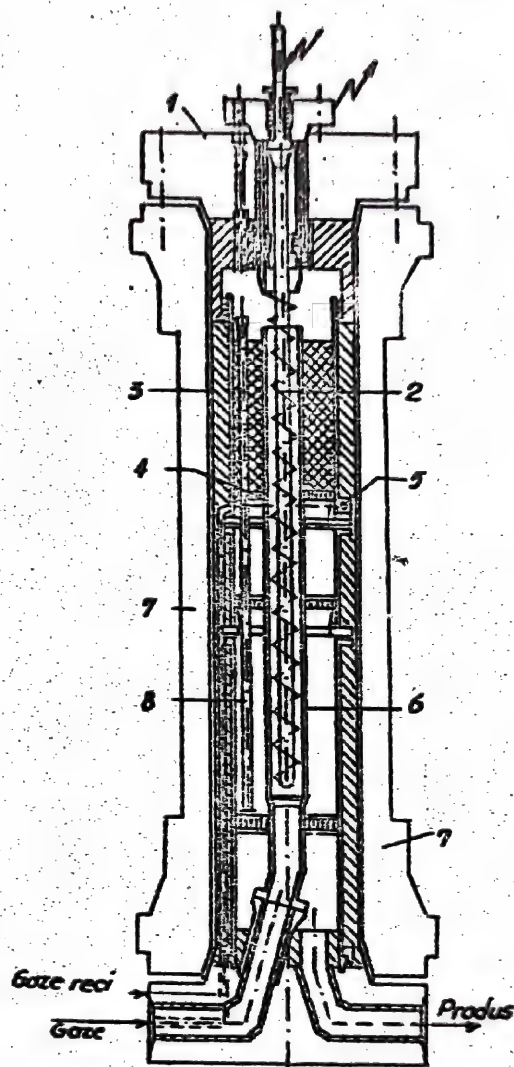


Fig.III.22-Reactor pentru sinteza metanolului, cu preîncălzire separată a gazelor de reacție: 1-capac; 2-spirală de încălzire; 3-izolație; 4-grătar; 5-inel de distribuție pentru gaze; 6-teaca schimbătorului de căldură; 7-mantaua coloanei; 8-termoelemente.



compoziție : 88-92 % metanol; 6-8 % apă; 1,5-2 % eter dimetilic și 0,8-1 % alcooli superiori.

Indepărtarea eterului dimetilic se realizează într-o coloană de rectificare (17) în care pe la capul coloanei distilă eterul, iar pe la blază se separă alcoolul metilic, care după răcire este tratat cu o soluție de permanganat de potasiu 1 %, sau cu un alt oxidant ( 19) pînă se decolorează complet. Metanolul astfel tratat este lăsat să decanteze (20) de produsele formate prin oxidare și apoi este fracționat în coloana (18).

Depozitarea metanolului se face în rezervoare de oțel, în atmosferă de azot uscat. Proprietățile produsului finit, conform STAS 6552-73 sînt prezentate în tab. III.13.

Fiind inflamabil și toxic - produce otrăviri grave și chiar pierderea vederii; în secțiile de fabricare și de prelucrare trebuiesc luate măsuri speciale contra incendiilor și pentru protecția muncii (limita admisibilă în aerul din secție fiind de 0,05 mg/l).

Intrucît peste 50 % din metanolul obținut este utilizat în cadrul aceleiași întreprinderi, la fabricarea aldehidei formice, în continuare ne vom ocupa pe scurt, de tehnologia acestei substanțe.

#### III. 4.2.2.1. Aldehida formică.

În condiții normale de temperatură și presiune, aldehida formică este un gaz incolor, cu miros înțepător și gust arzător; dintre caracteristicile mai importante amintim :

- densitatea la 20°C . . . . . 0,815;
- temperatura de fierbere . . . . . - 21°C;
- temperatura de solidificare . . . . . - 92°C;
- căldura de combustie . . . . . 134,1 Kcal/mol;
- căldura de formare . . . . . - 28,48 "
- solubilitatea în apă, la 18°C . . . . . 50 g/100 ml.

În tehnică, sub denumirea de aldehidă formică sau formol se înțelege o soluție de circa 29-37 %  $\text{CH}_2\text{O}$ ; caracteristicile calitative ale formolului, conform STAS 77-72 sînt prezentate în tab. III.14.

Formaldehida pură sau în soluție, la temperatura camerei, este instabilă; se hidratează cu formare de metilen glicol,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  și trioximetilenglicol  $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ , care apoi trece ușor în polioximetilenglicoli,  $\text{H}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$ .

Din datele obținute de Auerbach asupra variației în timp a greutateii moleculare medii a formaldehidei în soluție s-a

Tab. III.13 Condițiile tehnice de calitate a metanolului.

Nr. crt.	Calitatea	Superi- oară	I	II
1.	Aspect	lichid limpede, fără suspensii		
2.	Miros	caracteristic		
3.	Culoare, °H max.	5	5	5
4.	Miscibilitate cu apă	în orice proporție, fără opalescență.		
5.	Densitate relativă, $d_4^{20}$	max. 0,7915	max. 0,7925	0,7925- 0,810
6.	Distilare :			
	-punct de fierbere inițial, °C min.	64	64	53
	- punct de fierbere final, °C max.	64,7	65	68
	-între punctul de fierbere inițial și cel final, dis- tilă % vol. min.	99	99	95
7.	Aldehyde și cetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) % max.	0,003	0,003	0,05
8.	Reacția cu $\text{KMnO}_4$ , minute min.	50	30	-
9.	Reacția cu $\text{H}_2\text{SO}_4$ , minute min.	10	10	10
10.	Aciditate ( $\text{HCOOH}$ ), % max.	0,002	0,002	0,02
11.	Alcalinitate ( $\text{NH}_3$ ), % max.	0,002	0,002	-
12.	Fier, % max.	0,00002	0,00003	-
13.	Apă, % max.	0,03	0,05	-
14.	Rezidu la evaporare, % max.	0,001	0,001	0,01



stabilit că odată cu creșterea concentrației soluției de formol crește conținutul de trimer (fig. III.23) respectiv polioximetilene inferioare ( $n = 3-8$ ) care având o solubilitate mai mică decât formaldehida se separă sub formă de pulbere albă, ceea ce explică tulburarea în timp a soluțiilor concentrate de formol.

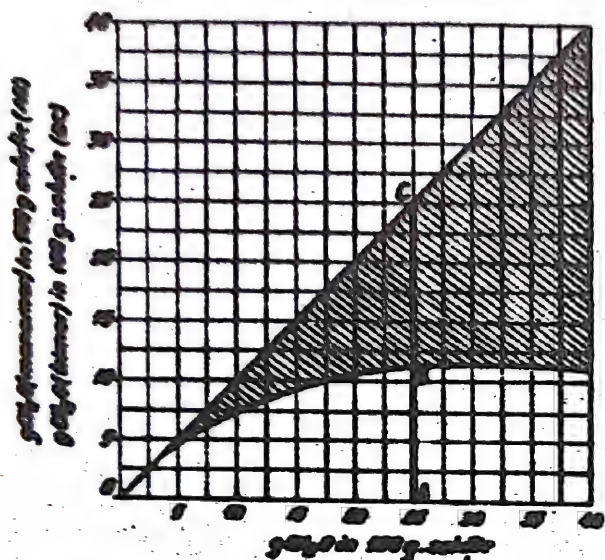


Fig. III.23 Repartizarea conținutului de formaldehidă din soluție între monomer și trimer.

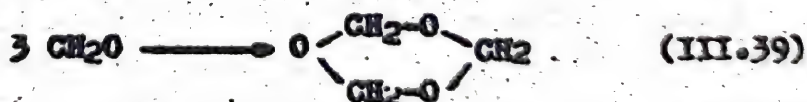
Pentru a evita polimerizarea în soluție a formaldehidei se stabilizează prin adăugare de 6-15% în greutate, alcool metilic.

Formaldehida se poate păstra și transporta și

în stare solidă, sub forma amestecului de polioximetilenglicoli, în care  $n$  are valoarea cuprinsă între 8-100, denumit paraformaldehidă sau paraform; aceasta se poate obține prin concentrarea în vid a soluțiilor de aldehydă formică.

Paraformaldehida conține 93-99 %  $\text{CH}_2\text{O}$ ; prin încălzire la 140-180°C se produce depolimerizarea și rezultă aldehydă formică.

Uneori formaldehida poate fi obținută și comercializată și sub forma unui trimer ciclic, conform reacției :



Trioxanul, care se prezintă sub forma unei substanțe albe, (p.f. = 63°C) se obține prin distilarea soluției concentrate de aldehydă formică (peste 60 %) în prezența unui acid mineral drept catalizator (aproximativ 2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Produsul brut, obținut la distilare, este un amestec de trioxan și soluție de aldehydă formică, din care trioxanul poate fi izolat prin extracție cu un solvent nemiscibil cu apa, de exemplu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Trioxanul brut poate fi purificat prin distilare, la presiune



Tab. III.14 | Condițiile tehnice de calitate a  
aldehidei formice tehnice.

Nr. crt.	Tipul	37	29
1.	Aspect	lichid limpede, incolor, lipsit de suspensii.	
2.	Miros	înțepător caracteristic	
3.	Culoare, °H max.	10	-
4.	Aldehidă formică, %	$37,0 \pm 0,5$	$29,0 \pm 0,5$
5.	Alcool metilic, %	10 .... 12	$2 \pm 0,2$
6.	Aciditate (HCOOH), % max.	0,02	0,02
7.	Reziduu la calcinare, % max.	0,002	0,002
8.	Fier (Fe), % max.	0,0004	0,001
9.	Cloruri (Cl), % max.	0,001	0,001

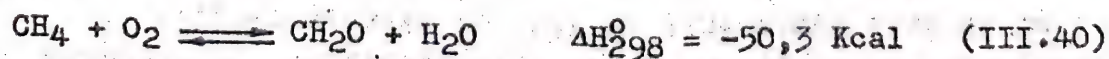
atmosferică, întrucît fierbe fără descompunere la circa 115°C.

În absența catalizatorilor, la temperaturi sub 250°C gradul de depolimerizare este mic, dar în soluții este ușor depolimerizat de acizi tari, însă este inert la alcali.

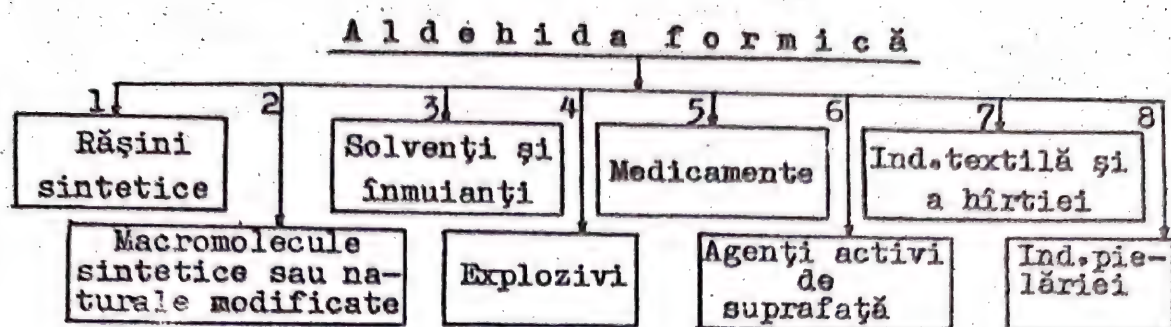
Se utilizează ca sursă de aldehidă formică, în reacții care au loc în mediu neapos.

În schema din fig. III.24 sînt prezentate domeniile de utilizare a aldehidei formice

Producția de aldehidă formică la noi în țară, a început la Combinatul de prelucrarea lemnului de la Reșița, folosind drept materie primă alcool metilic rezultat ca sub-produs din distilarea lemnului; însă, întrucît, acesta din urmă se obține în proporție mică (circa 2 %), cantitatea de aldehidă formică care se putea obține era redusă și rentabilitatea procesului destul de scăzută. În anul 1941 s-a realizat pe cale industrială pentru prima dată în România, la Copșa-Mică, fabricarea directă a aldehidei formice prin oxidarea catalitică a metanului :







1. Rășini sintetice:

- fenoli, crezoli, uree, anilină, melamină + formol → fenoplaste, aminoplaste, rășini melaminice;
- cetone + formol → vinilcetone → rășini de polimerizare;
- acetilenă + ald. formică → butandiol → butadienă → cauciuc;
- izobutilenă + ald. formică → 4,4 dimetil-1,3 dioxan → izopren;

2. Macromolecule sintetice și naturale modificate:

- polivinil + formol →  

$$\begin{array}{ccccccc} \text{--CH--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH--} \\ | \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH}_2\text{--O} \quad \quad \text{O} \quad \text{CH}_2\text{--O} \end{array}$$
 material de umplură pentru sticla securită;
- caseină + formol → mase plastice (lanitol, galalit);
- gelatină + formol → materiale de protecție;
- lignină + formol → rășini sintetice;

3. Solvenți și înmuianți:

- acetilenă + ald. formică → alcool propargilic → tetrahidrofuran;
- etilenglicol + ald. formică → dioxan;
- glicerină + ald. formică →  

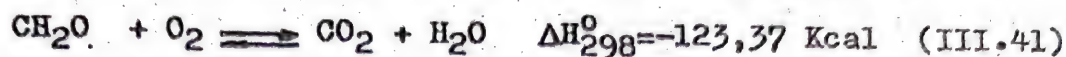
$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{OH} & \longrightarrow & \text{solvent pentru} \\ | & & \text{esterii de celu-} \\ \text{O} & & \text{loză} \\ \text{CH}_2 & & \end{array}$$
- alcool + ac. clorhidric + ftalat de sodiu + formol → oxietilmetanol ftalat;

4. Explozivi :
  - acetaldehidă + formol → pentaeritrită → pentaeritrită tetranitrată (PETN);
  - nitrometan + formol → trihidroximetil-nitrometan → trinitrat;
  - hexametilen tetramină + ac.azotic → cyclonit;
5. Medicamente :
  - amoniac + ald.formică → hexametilente-tramină (dezinfecant);
  - tanin + formol → metilenditanin → tanoform (astringent);
  - lactoza + formol → formamint;
  - metafenilendiamin + formol → panflavin;
6. Agenți activi de suprafață:
  - amida acidului stearic + ac.clorhidric + formol → N-clorometil acid amină → agenți de umectare și emulgatori;
  - acid naftalen sulfonic + formol → agenți de flotație;
7. Ind.textilă și a hîrtiei :
  - fibre de celuloză + formol → fibre rezistente la spălare și șifonare;
  - fibre de lînă + formol → fibre rezistente la spălare;
  - hîrtie tratată cu formol → rezistentă la apă;
  - anilină + cianură de sodiu + formol → fenilglicină → indigo;
  - suspensie de pulbere de zinc + bisulfit de sodiu + formol → rongalit (agent reductor);
8. Ind.pielăriei :
  - piele brută + formol → piele albă tanată;
  - fenol, ac.naftol sulfonic + formol → taninuri sintetice;
  - părul tratat cu ac.tioglicolic + formol → ondulare la rece;

Fig.III.24 Domeniile de utilizare a aldehidei formice.



Reacția de oxidare parțială a metanului la aldehida formică este destul de dificilă de realizat în practică, deoarece în domeniul de temperatură 400-700°C, favorabil pentru desfășurarea reacției, sînt posibil termodinamic și alte reacții, în special cele de oxidare a aldehydei formice la CO<sub>2</sub> și CO :



Ca urmare, proporția în care se pot găsi produsele CH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> și CO în amestecul de reacție, este determinată numai de posibilități cinetice, avînd influență hotărîtoare, în special, concentrația reactanților, natura catalizatorului și timpul de contact.

Folosind drept catalizator oxizii de azot, s-a utilizat un amestec de reacție format din 3-3,7 p aer la 1 p metan, timpul de trecere prin reactor fiind de circa 0,7 s. Reacția mai poate fi catalizată și de oxizii de Na, V, Zn, Al, Cr, W, Mn, Ni sau fosfați și borați de Al, Bi, Cd, Th.

În ultimii 15 ani această metodă nu a mai fost utilizată întrucît în condiții obișnuite, reacția de oxidare parțială a metanului la aldehydă formică se realizează cu un grad de conversie foarte mic (circa 1 %) și deci metoda de obținere prin oxidarea alcoolului metilic s-a dovedit a fi mai rentabilă, iar după cum am văzut, începînd din 1923 s-au putut obține cantități apreciable de alcool metilic prin prelucrarea gazului de sinteză.

La obținerea aldehydei formice din metanol pot avea loc următoarele reacții :

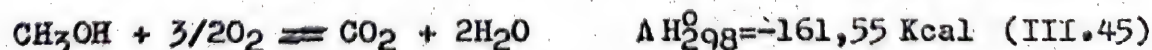


$$\Delta G_{298}^\circ = -42,14 \text{ Kcal}$$



$$\Delta G_{298}^\circ = -12,5 \text{ Kcal}$$

cu reacția secundară posibilă :



$$\Delta G_{298}^\circ = -164,83 \text{ Kcal}$$

Oxidarea metanolului la aldehydă este puternic exotermă și deci deplasarea echilibrului spre dreapta este foarte favorabilă. În urma calculelor termodinamice efectuate s-a stabilit

următoarea expresie simplificată pentru determinarea valorii constantei de echilibru,  $K_p$ , în funcție de temperatură :

$$\lg K_p = 8270 / T + 3,35 \quad (\text{III.46})$$

și tetedată s-a constatat că în intervalul de temperatură cuprins între 25 și 600°C, gradul de transformare la echilibru este apropiat de 1. Conducerea procesului de oxidare a metanului la temperaturi mai mari de 600°C este contraindicată deoarece formaldehida se descompune și se oxidează mai departe la CO și CO<sub>2</sub>.

În practică, procesul se realizează la temperaturi cuprinse între 400-600°C, presiuni de 1-10 at, în prezență de catalizatori pe bază de Ag și Cu, fie exizi metalici (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) depuși pe suport inert.

În primul caz se folosește o cantitate insuficientă de oxigen așa că reacția totală este o combinație a ecuației III.43 și III.44. La o singură trecere prin reactor circa 65-80% din metanul conținut în amestecul inițial este convertit la aldehydă formică; metanul rămas în produsele de reacție stabilizează soluțiile de formol, însă în cazul cînd procentul de metan netransformat este mare acesta este separat din soluția de formol prin rectificare și reînters în circuit; astfel randamentul total al procesului, raportat la metanul consumat, este de 85-90%. În această variantă sînt obținute cantități substanțiale de hidrogen ca produs secundar.

În varianta a doua se utilizează un exces mare de oxigen (procentul de metanol în gazele inițiale este de 6,7-8%), cu un control riguros al temperaturii, pentru a minimaliza combustia la CO<sub>2</sub>.

Practic întreaga cantitate de metanol, conținută în amestecul de reacție este oxidată la aldehydă, însă metoda prezintă dezavantajul că volume mari de gaze trebuie să circuleze prin instalație.

La noi în țară există trei fabrici de aldehydă formică la Combinatul chimic din orașul Victoria.

- Una din fabrici, de proveniență germană (import RFG 1961) folosește catalizator de argint și cupru sub următoarea formă: straturi alternative de argint electrolitic granule, site de argint și site de cupru. Reactorul (fig. III.25) are următoarele dimensiuni: înălțimea = 1 m,  $\varnothing$  = 1,8 m. Procesul se conduce la temperaturi de 500-550°C, cu o productivitate de 150 t/zi.



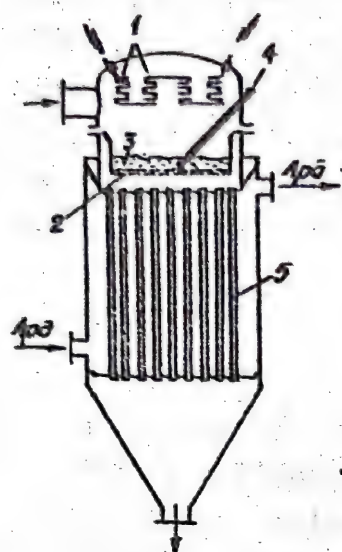


Fig. III.25 Reactor pentru oxidarea metanolului la aldehidă formică.

1-rezistență de încălzire;  
2-grătar; 3-strat de catalizator;  
4-termocuplu; 5-schimbător de căldură.

- Celălalte două fabrici, importate de la firma "Monte Catini" în '963 și 1970, utilizează catalizator pe bază de oxid de fier și molibden, sub formă de granule (3x3 sau 4x4 mm). Reactorul este sub formă tubulară (conține circa 4500 tuburi cu  $\varnothing = 18$  mm); în interiorul tuburilor este plasat catalizatorul, iar printre tuburi circulă agentul de încălzire sau răcire - ulei termofor - astfel încât temperatura să se mențină la 300-400°C. Se folosește aer îmbogățit în oxigen (max. 10 % O<sub>2</sub>, mai mult produce explozie). Productivitate circa 100 t/zi fiecare.

În fig. III.26 se prezintă schema principală a unei instalații de obținere a formolului: aerul după ce a fost purifi-

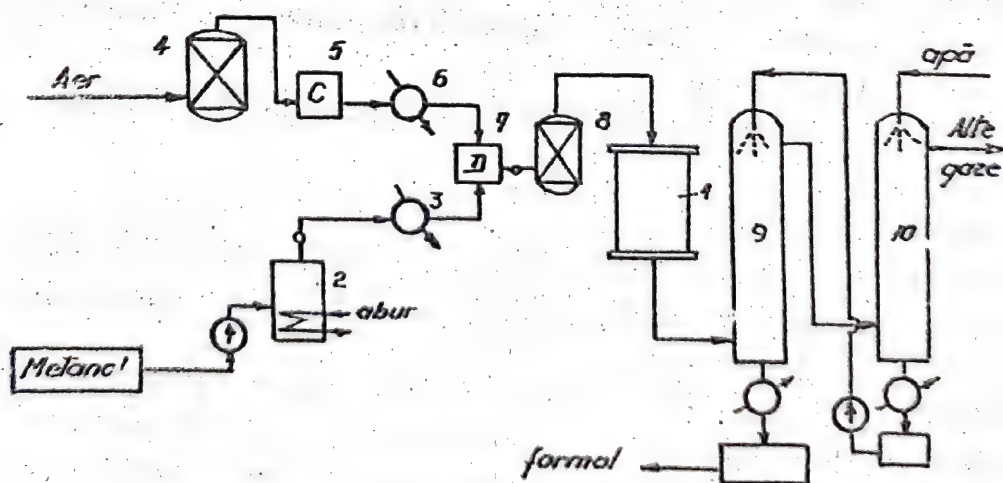


Fig. III.26 Schema principală de obținere a formolului.

cat prin filtrare (4) comprimat (5) și preîncălzit (6) este amestecat în dozatorul (7) cu proporția stabilită de vapori de metanol, care vin de la evaporatorul (2) și preîncălzitorul (3). Amestecul de reacție după ce a fost încă o dată purificat fiind trecut prin filtrul (8) este introdus în reactor (1). Efluentul din reactor este trecut la instalația de absorbție a aldehidei formice, formată din două coloane (9, 10), care funcționează pe principiul curentului contrar. Consumuri specifice medii, pentru 1 t formol 29 % :

- alcool metilic 346 Kg;
- apă . . . . . 10 m<sup>3</sup>;
- energie . . . . 20 Kwh;

Formaldehida fiind o toxină protoplasmică; în cantități mici ea irită mucoasele ochilor, iar în concentrații mai mari are acțiune iritantă asupra pielii și a mucoaselor căilor respiratorii (inspirarea în concentrații ridicate poate avea ca urmare pneumonia purulentă); este necesar a se lua precauții speciale în ceea ce privește protecția muncii. Totodată, fiind o substanță corozivă, majoritatea instalațiilor trebuie confecționate din oțel inoxidabil.

#### III.4.2.3. Alcooli alifatici superiori.

Dezvoltarea unor noi ramuri ale industriei chimice, spre exemplu: industria de detergenți, plastifianți, emulgatori etc, ca și necesitățile mereu crescînde de noi tipuri de solvenți a determinat efectuarea unui mare număr de cercetări avînd drept scop obținerea prin sinteză a alcoolilor alifatici superiori.

În prezent, prin sinteză industrială, alcooli alifatici superiori se obțin pe două căi :

- direct din gazul de sinteză prin procedee la presiune înaltă sau medie;
- prin oxo-sinteză.

##### III.4.2.3.1. Sinteza alcoolilor alifatici superiori prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune înaltă.

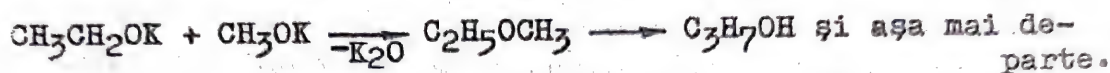
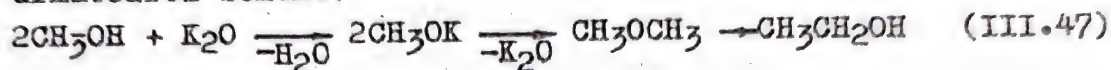
Adăugînd cantități mici (circa 1 %) de oxizi alcalini la catalizatorul folosit în sinteza alcoolului metilic se pot obține pe lîngă aceasta și cantități apreciabile de alcooli C<sub>4</sub> - C<sub>7</sub> .

Asupra mecanismului de formare a alcoolilor alifatici superiori, prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune înaltă, în literatura de specialitate există diferite ipoteze ,



dintre care cele mai probabile par a fi acelea indicate de S.I. Volfkovici și I.I. Iunkelson.

a) Primul, avînd în vedere faptul că alcoolii superiori se formează în prezența unui catalizator activat cu oxizi alcalini, consideră că procesul de formare ar avea loc printr-o reacție intermediară între alcoolul metilic și catalizator, conform următoarei scheme:



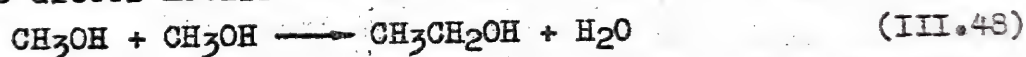
b) Iunkelson și colab. bazați pe considerentele de mai jos:

- alcoolii superiori se formează din două molecule de alcoolii inferiori prin separare de apă;

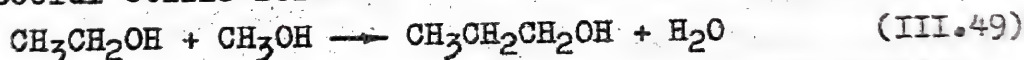
- condensarea se produce ușor la gruparea  $:\text{CH}_2$ , greu la gruparea  $:\text{CH}_3$  și nu are loc la gruparea  $:\text{CH}$ ;

- deshidratarea decurge mult mai ușor dacă există alcoolii cu gruparea  $:\text{CH}_2$  în poziția  $\alpha$  față de oxidril; propun următorul mecanism:

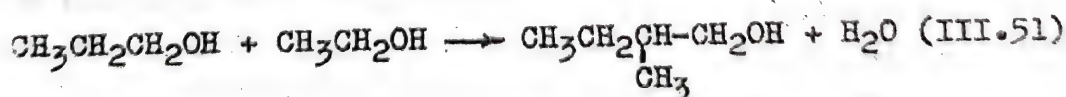
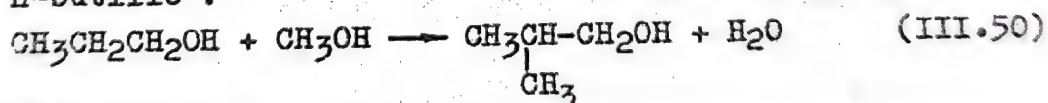
În prima fază a procesului are loc condensarea a două molecule de alcool metilic:



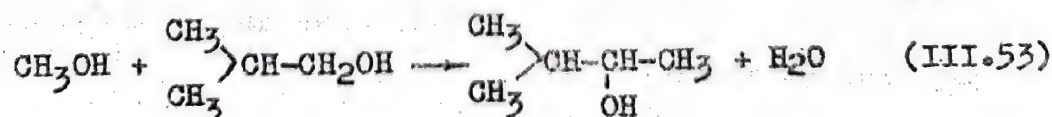
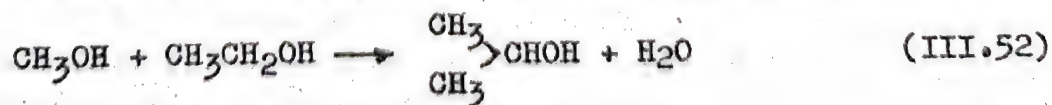
Alcoolul etilic formează cu metanolul alcool n-propilic:



Alcoolul n-propilic condensîndu-se cu alcoolul metilic formează alcoolul izo-butilic, iar cu etanolul conduce la alcool 2-metil n-butilic:



În afară de aceasta, în produsele obținute se găsesc și alcoolii secundari care se formează conform schemei:



Cu toate că faza de formare a alcoolului etilic nu este verificată în practică, întrucât toate încercările efectuate până în prezent de obținere a etanolului din metanol au eșuat, se admite această fază în mecanismul de sinteză a alcoolilor superiori. Faptul că produsele de sinteză conțin numai cantități neînsemnate de etanol și propanol, în timp ce conținutul de alcool izo-butilic și alcooli superiori cu catenă ramificată este destul de mare, este explicat prin aceea că viteza reacțiilor III.50 și III.51 este cu mult mai mare decât viteza reacțiilor III.48 și III.49 datorită prezenței alcoolilor cu grupa-rea funcțională în poziția  $\alpha$ .

În tehnică, procesul de obținere a alcoolilor superiori se conduce fie în prezență de catalizatori pe bază de oxid de zinc și oxizi de crom, activat cu oxid alcalin, fie catalizator pe bază de oxid de thoriu, la presiuni de 200-250 at, temperaturi de 375-440°C, viteza volumetrică a gazelor în zona de reacție fiind de circa 1/3 din cea admisă la sinteza metanolului și totodată se utilizează un gaz de sinteză cu raportul  $\text{CO}/\text{H}_2$  mai mare.

Produsul final, după condensare, este supus fracționării când se separă, în medie, următoarele fracțiuni :

- metanol, 46-52 %, care fiind impur este recirculat în instalație sau este întrebuințat drept carburant pentru motoare cu explozie

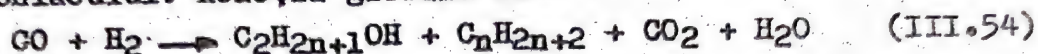
- etanol 1 %;
- propanol 1,6-2 %;
- izo-butanol 11-24 %;
- alcooli amilici 2-5 %;
- alcooli cu 6 și 7 atomi de carbon în moleculă 2-6 %;
- fracțiune care distilă între 160-200°C;
- fracțiune care distilă între 200-300°C.

Fracțiunile care se sepaă conțin ca impurități produse nesaturate, aldehide, acizi, cetone, lactone etc. Pentru a stabili alcoolii și a-i face apti la o depozitare mai îndelungată se hidrogenează fiecare fracțiune în parte. Hidrogenarea are loc la 150-200°C, cu un mare exces de hidrogen și la o presiune de 200-300 at, în prezența unui catalizator de cupru și crom sau cupru, crom și zinc.



### III.4.2.3.2. Sinteza alcoolilor alifatici superiori prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune medie.

În ultimii ani au fost elaborate procedee de sinteză a alcoolilor superiori la presiuni de 20-30 at. În acest caz se lucrează la temperaturi de 180-200°C, în prezența unui catalizator de oxid de fier, aluminiu și potasiu, asemănător cu cel din sinteza amoniacului. Reacția globală este :



Deci, pe lângă alcooli se formează și hidrocarburi; compoziția amestecului de alcooli și hidrocarburi variază în funcție de temperatură, de alcalinitatea catalizatorului și de viteza gazului; procentul de alcooli variază între 30-70 %.

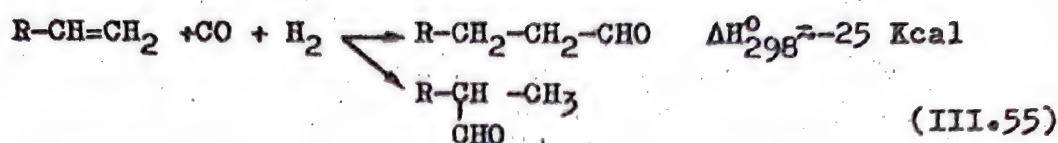
Ridicarea temperaturii peste 200°C mărește cantitatea de hidrocarburi în dauna cantității de alcooli. Mărirea alcalinității catalizatorului și micșorarea vitezei gazelor favorizează formarea alcoolilor cu mai mulți atomi de carbon în moleculă (C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>). Alcoolii obținuți sînt alcooli primari cu catenă liniară și nu ramificată, ca în procedeul precedent, de aceea sinteza la presiune medie a luat o dezvoltare mult mai mare, acești alcooli fiind materii prime foarte importante, în special în obținerea de detergenți.

În tehnică, se lucrează în instalații cu mai multe trepte formate din reactoare aranjate în serie, în așa fel încît după fiecare reactor să existe posibilitatea îndepărtării produselor obținute și a bioxidului de carbon format.

Pentru separarea compușilor puri se supune mai întîi, amestecul de reacție unei distilări, cînd se separă diferitele fracțiuni în funcție de numărul atomilor de carbon. Apoi, se efectuează separarea fiecărei fracțiuni în alcooli și hidrocarburi respective; pentru aceasta, se esterifică alcoolii cu un acid, de preferință acid boric, întrucît esterii borici se separă ușor de hidrocarburi prin distilare. Esterii separați sînt apoi hidrolizați prin tratare cu apă caldă, alcoolul este purificat prin o nouă rectificare iar acidul boric este recuperat prin cristalizare.

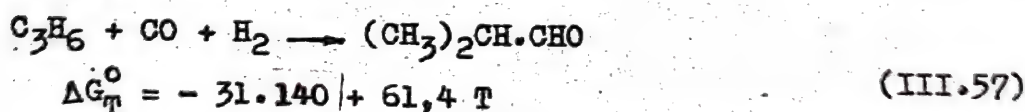
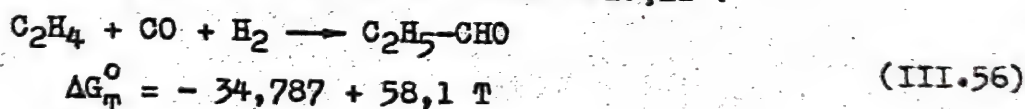
### III.4.2.3.3. Sinteza "Oxo".

Oxo-sinteza implică adăugarea CO și H<sub>2</sub> la olefine, în conformitate cu ecuația :



Deoarece produsele obținute conțin o grupă carbonil se mai utilizează pentru această sinteză denumirea de "carbonilare" sau "cetanizare". Totodată, întrucât reacția se poate considera că implică și aditia de aldehydă formică la olefine, se mai folosește și termenul de "formilare" sau "hidroformilare"; totuși denumirea de sinteză "oxo" este cea mai generală, și cea mai mult utilizată în prezent.

Oxo-sinteza a fost indicată pentru prima oară de Smith și colab. în lucrările efectuate pentru determinarea mecanismului de reacție în sinteza Fischer-Tropsch. Astfel Smith consideră că atunci când un amestec de CO, H<sub>2</sub> și olefine este supus condițiilor obișnuite din sinteza Fischer-Tropsch, rezultă produse care conțin 25-30 % produse organice solubile în apă. Lucrările lui Smith sînt continuate de către Otto Roelen care arată că în reacția directă a CO și H<sub>2</sub> cu olefine se formează compuși oxigenați cu importanță practică deosebită și determină condițiile necesare pentru a obține randamente maxime de aldehide. R.R. Wenner stabilește relațiile pentru variația energiei libere cu temperatura pentru următoarele două reacții :

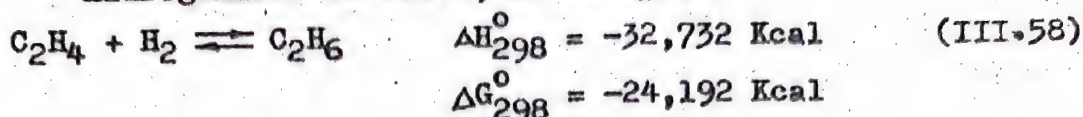


În general, sinteza "oxo" este puternic exotermă, căldura standard de reacție este de circa 25 Kcal/mol indiferent de olefina care se utilizează, bineînțeles în cazul olefinelor cu număr mic de atomi de carbon. La temperaturile utilizate în mod industrial (circa 170°C) reacțiile sînt favorabile chiar la presiunea atmosferică, totuși în practică, un randament substanțial se obține atunci când procesul este condus la presiune înaltă.

În afară de reacția principală, în condițiile de lucru, din punct de vedere termodinamic mai sînt posibile încă numeroase alte reacții secundare, din care următoarele sînt cele mai importante :

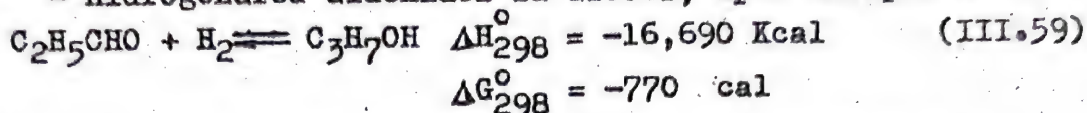


- Hidrogenarea olefinei, de exemplu :

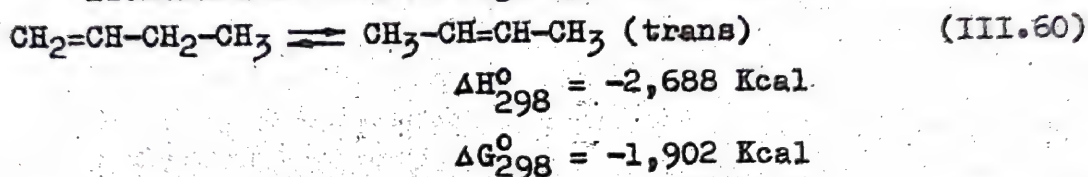


Hidrogenarea olefinei fiind puternic exotermă se poate considera că are echilibrul aproape complet deplasat spre dreapta.

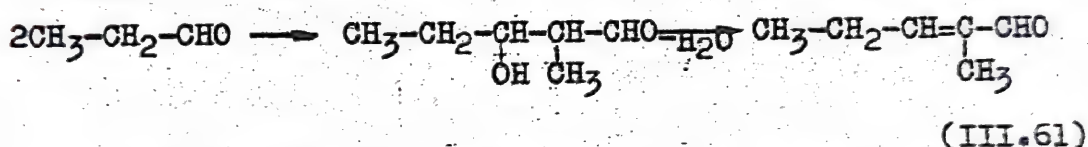
- Hidrogenarea aldehidei la alcool, spre exemplu :



- Izomerizarea dublei legături sau chiar a catenei :



- Reacția aldol :

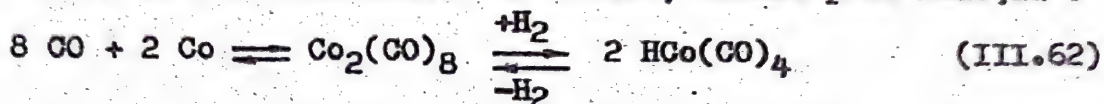


În practică, hidrogenarea olefinei și a aldehidei formate se produce cu un randament de maxim 10 %. Faptul că aceste reacții au loc numai în cantități mici poate fi atribuit lipsei catalizatorului de hidrogenare în mediul de reacție și a faptului că oxidul de carbon este un inhibitor puternic pentru reacțiile de hidrogenare.

Izomerizarea dublei legături are loc, însă, în mod apreciabil în timpul procesului, fapt care contribuie ca final să se obțină un amestec de izomeri, care de multe ori este greu de separat; în schimb, izomerizarea scheletului catenei olefinei nu are loc în oxo-sinteză. Acest fapt prezintă un mare avantaj deoarece produsele cu catenă lineară sînt mult mai importante pentru practică decît cele cu catenă ramificată.

Reacția aldol este, de asemenea, una din cele mai importante reacții secundare; depinzînd de temperatură și timp de contact, o cantitate substanțială de produse aldol sînt hidrogenate la aldehidele sau alcoolul saturat corespunzător. În unele cazuri condensarea aldol este dorită și diverse metode, descrise în patente, măresc randamentul în produs aldol (spre exemplu: formarea 2-etil-hexanol din propenă este desigur o reacție avantajoasă).

În general, în oxo-sinteză se pot utiliza catalizatori pe bază de fier și cobalt, însă în prezent, cel mai utilizat este carbonilul de cobalt, fiind mai activ. Sînt cunoscuți trei carbonili de cobalt : dicobaltoctocarbonilul,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ; tetracobaltdodecarbonilul,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  și hidrocarbonilul de cobalt,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . Există o bună evidență care arată că în proces catalizatorului activ este un amestec de echilibru între dicobaltoctocarbonilul și hidrocarbonilul de cobalt, format prin reacția :



Echilibrul de formare a carbonililor depinde în mare măsură de temperatură și presiune și astfel, dicobaltoctocarbonilul este stabil la temperatura camerei și la presiune atmosferică, însă la  $170^\circ\text{C}$  presiunea de descompunere este de 40 at; aceasta este cauza probabilă pentru care oxo-sinteza trebuie să fie condusă la presiune înaltă.

Pentru formarea catalizatorului, în mediul de reacție, se introduce fie catalizatorul standard din sinteza Fischer-Tropsch, fie cobaltul sub alte forme, ca: metal fin divizat sau săruri de cobalt. În prezent, cel mai adesea, se utilizează cobaltul ca o sare organică, de exemplu oleat sau naftenat de cobalt, care este solubil, în olefină. În acest caz, este necesară o perioadă de inducție pentru a se forma carbonilul de cobalt. (De notat că, în lichidele organice carbonilii de cobalt sînt substanțe solubile și deci acționează ca un catalizator omogen).

Catalizatorul nu este otrăvit de prezența sulfurii, însă calitatea produsului final este desigur afectată dacă sulfurii se află prezent în mediul de reacție. Diolefinele și compușii acetilenici sînt foarte nedoriti, ei inhibează desfășurarea reacției principale, deci materia primă trebuie să fie bine purificată de această categorie de impurități, iar în cazul cînd rămîn urme de astfel de substanțe, concentrația catalizatorului trebuie să fie mărită pentru a compensa prezența lor.

În ceea ce privește cinetica și mecanismul de reacție s-au efectuat, de asemenea, importante cercetări sub largi variații ale condițiilor. S-a constatat că oxo-sinteza este de ordinul I în raport cu olefina și cu presiunea parțială a hidrogenului și aproximativ proporțională cu cantitatea de catalizator care este utilizată. De asemenea, viteza de reacție crește cu temperatura, dar în acest caz crește și viteza reacțiilor



secundare. Totuși, cel mai interesant factor este dependența reacției de presiunea parțială a oxidului de carbon. Pentru o temperatură și o presiune parțială de hidrogen dată, viteza de reacție crește la început cu creșterea presiunii parțiale a oxidului de carbon, trece printr-un maxim la presiuni de ordinul a 10-100 at, apoi descrește. Poziția maximumului depinde de temperatură, de presiunea hidrogenului și de natura olefinei care reacționează. Efectul presiunii oxidului de carbon poate fi atribuit direct formării carbonilului. Astfel, la presiuni mici, creșterea presiunii oxidului de carbon mărește concentrația carbonililor de cobalt din mediu de reacție și deci crește viteza de reacție. La punctul maxim, concentrația carbonililor de cobalt a ajuns la valoarea cea mai mult, în formă activă, iar peste acest punct oxidul de carbon inhibează reacția.

Diverse mecanisme de reacție au fost postulate pentru sinteza "oxo". Deoarece, viteza variază invers proporțional cu presiunea parțială a oxidului de carbon, sub condiții de presiune utilizate în practică, este de presupus că reacția implică mai mult decât aditia directă a oxidului de carbon la olefină.

Oxo-sinteza are loc în fază lichidă și astfel oxidul de carbon din faza gazoasă trebuie să fie în primul rând convertibil în carbonilul de cobalt care este solubil în lichid. Totodată, hidrogenul trebuie să fie și el transferat din faza gazoasă în faza lichidă și molecula de hidrogen trebuie să fie disociată. Acești factori indică clar că hidrocarbonilul de cobalt este catalizatorul activ pentru reacție, întrucât el poate transfera atât oxidul de carbon, cât și hidrogenul la olefină. S-a arătat experimental că hidrocarbonilul de cobalt poate exista la temperaturile și presiunile folosite în sinteza "oxo" și că, în prezența olefinei, hidrocarbonilul de cobalt nu există ca atare, ci este convertit aproape 100 % la un complex olefinic.

S-a constatat, de asemenea, că viteza de reacție variază mult cu natura olefinei. Experiențele lui Wander au arătat că, din acest punct de vedere, olefinele pot fi împărțite în următoarele clase :

a) Olefine cu catenă terminală liniară: astfel de olefine de exemplu 1-heptena reacționează cel mai rapid. Deși există o mică descreștere a vitezei de reacție în funcție de lungimea catenei, aceasta poate fi considerată aproape constantă în domeniul  $C_5 - C_{14}$ .



b) Olefine cu catenă internă lineară : viteza de reacție este în acest caz o treime din cea a olefinelor cu catenă terminală liniară; poziția dublei legături are un efect mai mare decât lungimea catenei.

c) Olefine ramificate : ramificarea conduce la o descreștere a vitezei de reacție; cea mai mare descreștere are loc când o catenă laterală este atașată la unul din carbonii de la legătura dublă (în acest caz viteza de reacție este de circa 15 ori mai mică decât în cazul a).

d) Olefine ciclice : viteza de reacție este aproximativ aceeași cu aceea a olefinelor cu catenă internă liniară; totuși, există un minim la  $C_6$  (ciclohexena reacționează cu o viteză de circa 40 ori mai mică decât ciclopentena sau cicloheptena).

În prezent, drept materii prime pentru oxo-sinteză se utilizează : etena, propena, n-butenele, propena trimer și tetramer (produse care se obțin în mod obișnuit în rafinării) și n-heptene (produse care se obțin prin polimerizarea unui amestec de propenă și n-butene).

Procesul se conduce la temperaturi de 170-220°C, presiuni de 200-600 at; pentru olefine inferioare în mediu de solvent inert (de exemplu: toluen), cu un consum de catalizator de circa 0,5-1 % față de olefina transformată.

Reactoarele utilizate în sinteza "oxo" sînt destul de diferite de la o întreprindere la alta; din literatura de patente rezultă însă faptul că reactorul vertical cu agitare cu gaz, trecut prin masa de lichid, ar fi cel mai favorabil. Întrucît reacția este puternic exotermă, reactorul trebuie să fie prevăzut cu serpentine interne de răcire sau cu schimbător de căldură extern pentru recircularea lichidului. Aceste reactoare sînt confecționate din oțel inoxidabil, rezistent la atacul oxidului de carbon.

Produsele care se elimină din reactor conțin cantități mici de carbonili de cobalt și fier, care trebuiesc îndepărtate din masa de reacție atît pentru recuperarea cobaltului, cît și pentru faptul că aceste substanțe pot constitui otrăvuri pentru catalizatorii folosiți în stadiile următoare de prelucrare a aldehydelor formate.

În mod obișnuit, carbonilii sînt îndepărtați prin distilare cu vapori (cînd sînt descompuși la metal), urmată de filtrare și extracție cu apă pentru a îndepărta compușii de cobalt solubili. O a doua metodă de recuperare implică extracția



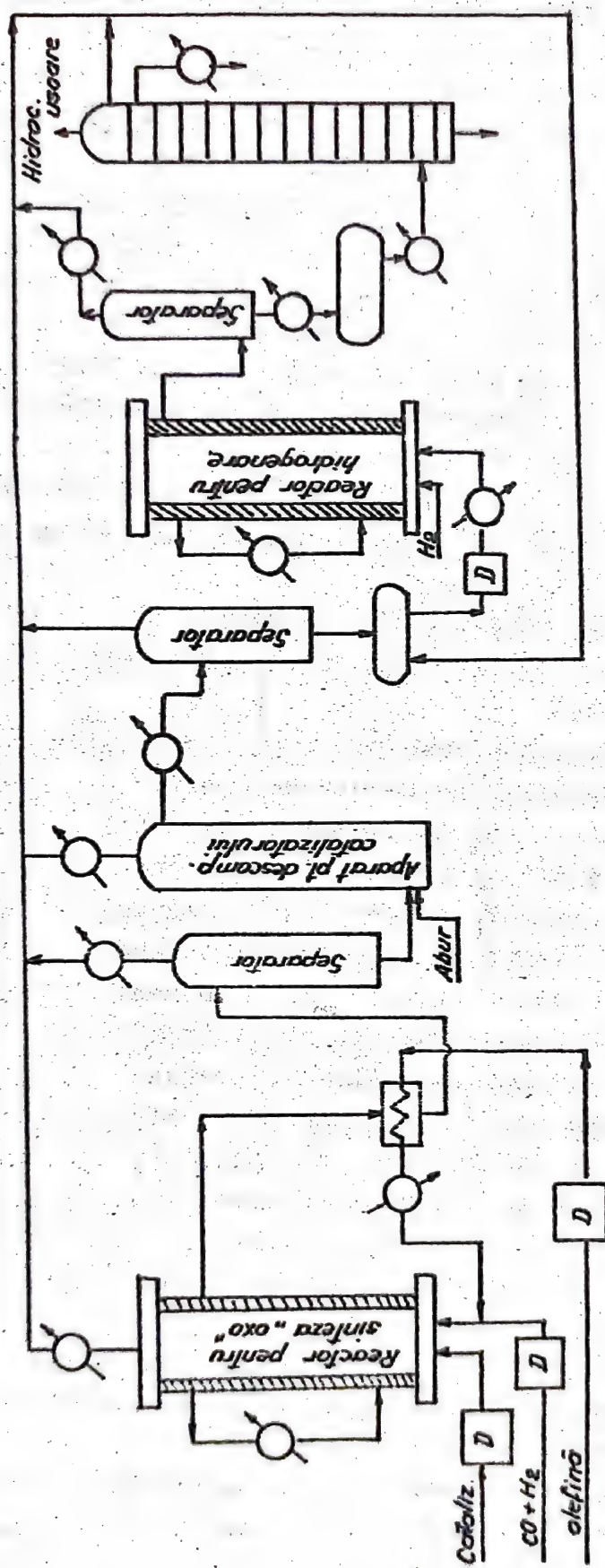


Fig. III.27 Schema principală de obținere a alcoolilor superiori prin oxo-sinteză.

cu acizi organici (formic sau acetic); aceasta este o metodă foarte eficace de decobaltizare și are avantajul că permite recuperarea sărurilor de cobalt.

Aldehidele obținute în procesul de oxo-sinteză sînt utilizate ca atare în foarte mică măsură, de cele mai multe ori ele sînt supuse în continuare fie procesului de hidrogenare, fie celui de oxidare. Cele mai multe produse comerciale implică hidrogenarea aldehidei brute la alcool; aceasta se realizează în prezență de catalizator pe bază de Ni, Co, sulfură de molibden, cromat de cupru etc. Condițiile de hidrogenare obișnuită includ temperaturi de 170-225°C și presiuni de 40-150 at. Produsul este separat prin fracționare, iar aldehida netransformată este reîntoarsă în proces (fig. III.27).

Obținerea alcoolilor alifatici superiori prin această metodă prezintă două avantaje principale, în comparație cu celelalte procedee studiate și anume :

- se obține întotdeauna alcooli primari;
- se pot utiliza materii prime convenabile, obținute în mod curent în rafinării.

Această metodă prezintă însă și un mare dezavantaj prin faptul că produsul rezultat este adesea un amestec de izomeri, care este greu de separat, așa de exemplu, izo-octil alcoolul obținut pe această cale are următoarea compoziție:

4,5-dimetil hexanol 30-40% ; 3,4-dimetil hexanol 15-20 %  
3,5-dimetil hexanol 25-30% ; 5,5-dimetil hexanol 2- 5 %  
5 -metil heptanol 5-15% ; 2,3-dimetil hexanol 2- 5 %

În ultimii ani au fost efectuate cercetări în scopul de a putea controla distribuția izomerilor în produsul final, cînd se utilizează ca materie primă o olefină pură. Scopul principal a fost obținerea de aldehydă butirică din propenă, întrucît aceasta și n-butanolul sau acidul butiric normal au o deosebită valoare în practica industrială. Raportul de aldehyde normale, față de cel cu catene ramificate, a fost crescut, în general, prin următoarele căi :

- Folosirea unor condiții de reacții cît mai blînde; prezintă însă dezavantajul că reduce mult viteza de reacție și deci randamentul producției.

- Recircularea unei mici cantități din izomerii nedoriti, pentru a diminua formarea în continuare (conform principiului Le Chatelier).



- Folosirea de solvenți selectivi - alcooli și cetone alifatiche - care favorizează formarea izomerului normal.

Deși, și ultimile două căi au o influență negativă asupra vitezei de reacție, totuși productivitatea industrială nu scade în aceeași măsură ca în primul caz.

Produsele care s-au obținut pînă acum pe plan mondial, la scară industrială prin sinteza "oxo" sînt prezentate în tab. III. 15, însă nu trebuie să uităm faptul că se studiază noi metode pentru a putea fi introduse în practică. La noi în țară produse pe bază de oxo-sinteză se obțin la Combinatul chimic- Rîmnicu-Vîlcea.

Tab. III. 15 Produse obținute prin oxo-sinteză.

Nr. crt.	Produsul	Sursa de olefină	Utilizarea principală
1.	acid propanoic	etenă	produs intermediar
2.	n-butanol	propenă	solvent, produs intermediar
3.	izo-butanol	"	"
4.	n-butir aldehydă	"	"
5.	izo-butir aldehydă	"	produs intermediar
6.	2 etil-hexanol	"	intermediar pentru plastifianți
7.	izo- 2 etil hexanol	"	"
8.	neo-pentil alcool	"	produs intermediar
9.	decyl alcool	propenă trimer	"
10.	tridecyl alcool	propenă tetramer	"
11.	n-amil alcool	n-butenă	solvent, produs intermediar
12.	3-metil butanol	"	"
13.	izo-octil alcool	"	intermediar pentru plastifianți

#### III.4.2.4. Acidul formic și acidul oxalic.

Dintre celălalte produse obținute din gazul de sinteză, o importanță deosebită o prezintă acidul formic și oxalic.

Acidul formic, este întrebuințat în tăbăcirea pieilor la operația de decalcifiere, în industria textilă la procesele de

finisare și vopsire a fibrelor, la coagularea latexului din cauciuc, ca un catalizator la obținerea rășinilor fenolice, ca intermediar în prepararea unor coloranți, în industria alimentară ca agent de conservare și în medicină. În ultimul timp, a început să fie folosit și la tratarea nutrețurilor verzi, care astfel își păstrează vreme îndelungată frăgezimea și anumite proprietăți nutritive.

Acidul oxalic și sărurile sale sînt reactivi principali în chimia analitică; în tehnică se întrebuintează în industria textilă, ca agent decolorant și la imprimatul țesăturilor, în industria chimică ca intermediar, la oxidarea glicerinei, la fabricarea cernelurilor etc. Dintre sărurile sale, cel mai întrebuintat este oxalatul feric care fiind sensibil la lumină este folosit la fabricarea hîrtiei albastre de copiat planuri.

Acidul formic și oxalic se obțin în cadrul aceleiași întreprinderi întrucît necesită o materie primă comună - formiatul de sodiu - care, la rîndul ei se obține plecînd de la oxidul de carbon, deci o fabrică bazată pe obținerea acestor produse cuprinde următoarele secții : secția de oxid de carbon, secția de formiat de sodiu, secția de acid formic și secția de acid oxalic.

#### III.4.2.4.1. Separarea oxidului de carbon din gaz de sinteză.

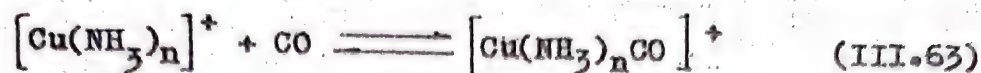
După cum se știe, în majoritatea cazurilor, gazul de sinteză se folosește ca atare fiind doar îmbogățit în unul din componenți; însă, la fabricarea formiatului de sodiu este necesar oxid de carbon concentrat.

Separarea oxidului de carbon, din gazul de sinteză, se poate efectua fie prin distilare fracționată la temperaturi joase, fie prin absorbție cu solvenți selectivi. Ultima metodă, utilizată și în țara noastră, folosește absorbția cu soluții cu-proamoniacale. Aceste soluții se pot obține prin trecerea aerului prin soluții de carbonat de amoniu sau amestec de carbonat și formiat de amoniu, în prezența unui exces de cupru (strujitură); se formează amestecuri de complecși amoniacali de cupru monovalent și bivalent. Cu ajutorul aerului insuflat se reglează raportul necesar dintre combinațiile complexe de cupru, soluțiile folosite în practică avînd de obicei compoziția prezentată în tab. III.16.

Schematic procesul de separare a CO din gaze poate fi re-



prezentat prin egalitatea :



Tab. III.16 Compoziția soluțiilor cuproamoniacale folosite în practică.

Soluții amoniacale de carbonat		Soluții amoniacale de formiat	
Component	%	Component	%
$\text{Cu}^+$	10-11	$\text{Cu}^+$	10-12
$\text{Cu}^{2+}$	1,5-2,0	$\text{Cu}^{2+}$	1,3-1,4
$\text{NH}_3$	12-18	$\text{NH}_3$	12,5-17,3
$\text{CO}_2$	13-14	$\text{CO}_2$	5,8-6,6
		$\text{HCOOH}$	5,4-6,1

Capacitatea de absorbție a soluției cuproamoniacale se mărește cu creșterea conținutului de amoniac activ din soluție, exprimat prin raportul moli  $\text{NH}_3$  liber/mol  $\text{Cu}^+$  (fig. III.28), cu creșterea presiunii și cu micșorarea temperaturii (fig. III.29).

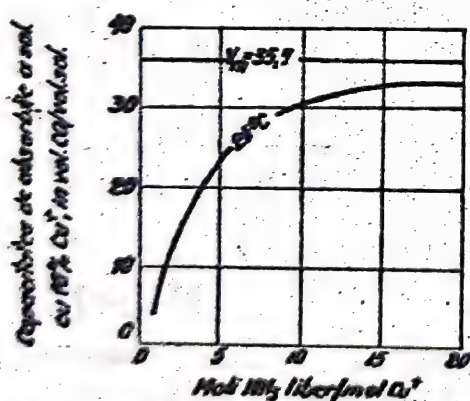


Fig. III.28 Capacitatea de absorbție a soluției cu 10 %  $\text{Cu}^+$ , în funcție de conținutul de  $\text{NH}_3$  liber, la temperatura de 25°C.

$V_m$  - volumul molar de CO care poate fi absorbit de un volum de soluție (din calcul : 1 mol CO la 1 ion-gram  $\text{Cu}^+$ ).

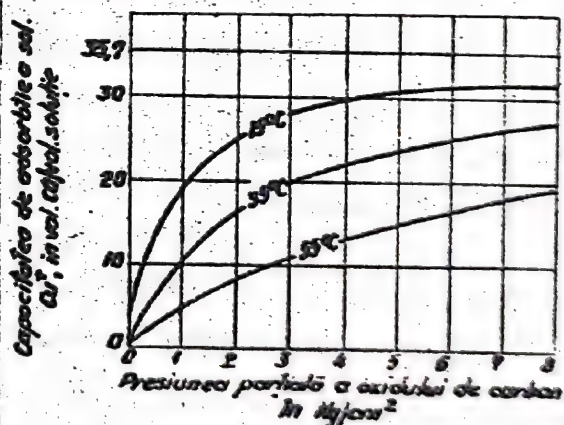


Fig. III.29 Capacitatea de absorbție a soluției cuproamoniacale în funcție de presiunea parțială a oxidului de carbon.

În practică se lucrează la presiuni ridicate (100-300 at) și la temperaturi cuprinse între 15-30°C (o scădere în continuare a temperaturii poate conduce la o cristalizare a soluției).

Regenerarea soluției se face prin scăderea presiunii până la presiunea atmosferică și încălzirea soluției la 75-80°C.

Intrucât, la recuperare soluția pierde o parte din conținutul său în amoniac, este necesar ca din când în când să se adauge noi cantități de amoniac pentru a compensa aceste pierderi. Soluția regenerată și răcită este reîntoarsă în circuit.

În ultimul timp s-a studiat posibilitatea de a conduce absorbția la presiuni mai mici, circa 10 at; în aceste condiții aproximativ 10 % din oxidul de carbon conținut în gaze se pierde, însă se consideră că valoarea CO pierdut este mai mică decât valoarea energiei consumate pentru producerea presiunilor înalte; totodată, s-a constatat că este mai rațional a efectua regenerarea soluției în vid, la 60°C.

Oxidul de carbon astfel obținut, pentru a putea fi folosit la fabricarea formiatului de sodiu trebuie să aibă un conținut redus de vapori de apă și sub 2 % CO<sub>2</sub>. Fiind o substanță foarte toxică, în secția de obținere, ca și în cele de prelucrare, trebuiesc luate măsuri speciale privind protecția muncii.

#### III.4.2.4.2. Obținerea formiatului de sodiu.

Formiatul de sodiu se poate obține din CO și NaOH prin două procedee : pe cale uscată și pe cale umedă.

Procedeul pe cale uscată constă în tratarea hidroxidului de sodiu topit, puritate 97-98 %, cu oxid de carbon, la temperatura de 130-140°C și presiunea de 8 at :



Sinteza are loc într-o autoclavă, prevăzută cu agitare puternică și cu manta, prin care circulă agentul de încălzire (abur) sau de răcire (apa), întrucât la începutul procesului degajarea de căldură este mare, iar la sfârșit scade mult. Coborîrea continuă a temperaturii, deși se continuă încălzirea cu abur, indică sfârșitul reacției. În acest caz se întrerupe admisia gazelor cu CO și se introduce în autoclavă aer, pentru a îndepărta CO.

Formiatul de sodiu astfel obținut se prezintă sub forma unui praf fin, perfect uscat; are o puritate de 85-90 %, restul fiind Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și NaOH nereacționat. El poate fi folosit ca



atare la fabricarea acidului oxalic (impuritățile ne fiind dăunătoare) însă este mai puțin indicat pentru obținerea acidului formic concentrat.

În loc de NaOH poate fi folosit și  $\text{Ca(OH)}_2$  :



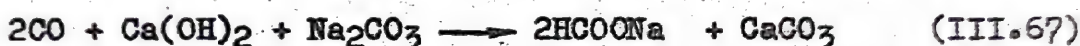
însă în acest caz sînt necesare presiuni de circa 60 at și un conținut ridicat de CO în gaze.

În general, productivitatea instalațiilor de fabricarea formiatului pe cale uscată este redusă, avînd în vedere periodicitatea procesului.

Procedeul pe cale umedă are la bază următoarele reacții:



sau



Procesul se realizează prin conducerea oxidului de carbon în suspensia apoasă de var și sulfat de sodiu, respectiv var și sodă, la temperaturi de  $200^\circ\text{C}$  și presiune de 30 at, într-o baterie de autoclave, compusă din trei autoclave dispuse pe verticală.

Suspensia, formată din soluția de formiat de sodiu și precipitat ( $\text{CaSO}_4$  sau  $\text{CaCO}_3$ ), este trecută la filtrare în filtre de vid.

Impuritățile solubile, în special formiatul de calciu - care de altfel se formează în cantități mici - poate fi precipitat prin tratare cu soluție de NaOH, iar sulfatul de sodiu se separă intermediar la concentrarea soluțiilor.

Concentrarea soluției se realizează la început prin evaporare la presiune normală, iar final prin evaporare sub vid. Evaporarea formiatului de sodiu din soluția murnă se face prin centrifugare; produsul obținut avînd o umiditate de maxim 5 %.

La fabricarea acidului oxalic nu este necesară o uscare în continuare a formiatului de sodiu, însă în cazul utilizării la fabricarea acidului formic, este necesară o uscare aproape completă a acestuia. De asemenea, formiatul de sodiu utilizat la obținerea acidului formic nu trebuie depozitat pe o perioadă mai lungă deoarece fiind higroscopic se formează bulgări care creează dificultăți în desfășurarea procesului.

#### III.4.2.4.3. Obținerea acidului formic.

Acidul formic este un lichid incolor, cu miros puternic

înțepător, care are următoarele caracteristici :

- temperatura de fierbere . . . . .  $100,5^{\circ}\text{C}$ ;
- temperatura de topire . . . . .  $8,4^{\circ}\text{C}$ ;
- densitate la  $20^{\circ}\text{C}$  . . . . .  $1,22 \text{ g/cm}^3$ ;
- indice de refracție,  $n_d^{20}$  . . . . . 1,3714.

Este complet miscibil cu apa cu care formează un amestec azeotrop cu punct maxim de fierbere ( $107,1^{\circ}\text{C}$ ) la concentrația de 76,5 % acid formic.

Constanta de disociare,  $K$ , a acidului formic este de  $1,76 \cdot 10^{-4}$ , ceea ce arată că acest acid este mai tare ca acidul acetic ( $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

În afară de reacțiile specifice acizilor carboxilici, acidul formic are și proprietăți reducătoare, datorită grupării CHO. Este ușor deshidratat la CO de acidul sulfuric concentrat sau prin trecerea vaporilor peste oxid de titan sau toriu.

Industrial, acidul formic se obține prin tratarea formiatului de sodiu cu acidul sulfuric :



Acidul sulfuric concentrat, chiar la temperatura obișnuită, influențează însă descompunerea acidului formic în apă și bioxid de carbon, producând pierderi substanțiale în produsul final. Întrebuintând un acid sulfuric diluat, nu mai are loc reacția de descompunere a acidului formic, însă în acest caz se obține o soluție de acid formic cu o concentrație de numai 60-65 %, care este improprie pentru multe din domeniile de utilizare ale acestuia; iar prin distilare se poate obține un acid formic cu concentrația de cel mult 75 %. De aceea, în tehnică, metoda pentru obținerea acidului formic concentrat constă în dizolvarea formiatului de sodiu mai întâi în acid formic concentrat și apoi adăugarea treptată a cantității echivalente de acid sulfuric concentrat, cu un astfel de debit încât temperatura să nu depășească  $80^{\circ}\text{C}$ . Din amestecul de reacție, acidul formic este separat prin distilare, produsul obținut având o concentrație de 90-94 %. Totodată se obține ca produs secundar, sulfat de sodiu anhidru cu o puritate de 97-98 %.

#### III.4.2.4.4. Obținerea acidului oxalic.

Acidul oxalic este o substanță care cristalizează cu două molecule de apă, dihidratul ( $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) fiind forma obișnuită de comercializare; are densitatea la  $20^{\circ}\text{C}$  egală cu 1,653



și indicele de refracție 1,475.

Forma hidratată de acid oxalic pierde ușor apa prin încălzire și în condiții speciale poate fi transformat la forma anhidră; dacă se încălzește repede pierde apa și se topește la 201,5°C, însă în mod obișnuit sublimază la 150°C. Acidul oxalic anhidru este instabil și la temperaturi ridicate se descompune în acid formic, oxid și bioxid de carbon, apă. Descompunerea tuturor formelor de acid, inclusiv soluțiile apoase, poate fi accelerată prin adăugare de acid sulfuric.

Solubilitatea sa în apă crește cu temperatura; pentru temperaturi de la 0 la 60°C, solubilitatea poate fi calculată cu relația :

$$S = 3,42 + 0,168 t + 0,0048 t^2$$

iar pentru 50-90°C, cu expresia :

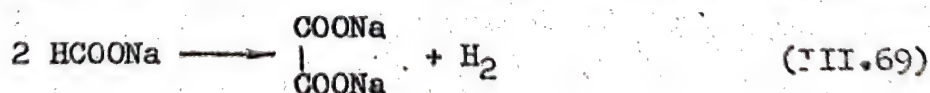
$$S = 0,333 t + 0,003 t^2$$

În general, acidul oxalic hidratat este foarte solubil în solvenți polari cu care apa este compatibilă, însă puțin solubil în alte categorii de solvenți. Caracteristicile acidului oxalic anhidru sînt în unele cazuri diferite de a celui hidratat, spre exemplu, eterul etilic absolut dizolvă 23,6 g acid oxalic anhidru și numai 1,47 g acid oxalic hidratat la 100 g soluție.

Constantele de disociație a acidului oxalic sînt:  $K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$  și  $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$ . Soluțiile de acid în apă sînt în general mai puțin corozive decît acelea ale acizilor minerali.

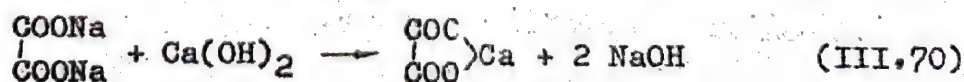
Acidul oxalic este o otravă, luat intern 2 g poate produce moartea; sărurile neutre, solubile, sînt mai toxice decît acidul.

Acidul oxalic se obține din formiatul de sodiu, care la încălzire rapidă, la 420°C, se descompune în oxalat și hidrogen:

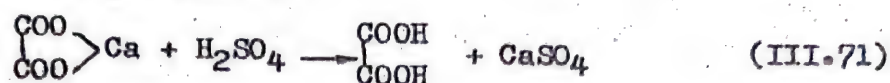


Descompunerea se poate realiza și la circa 300°C dacă în formiatul de sodiu se adaugă cantități mici de hidroxid de sodiu.

Oxalatul de sodiu obținut, este apoi dizolvat în apă și tratat cu lapte de var, în cantitate strict echivalentă, pentru a se transforma în oxalat de calciu insolubil :



După filtrare oxalatul de calciu se tratează cu acid sulfuric obținându-se astfel acidul oxalic în soluție și sulfatul de calciu sub formă de precipitat :



Soluția de acid oxalic, după filtrare, se evaporă (75°C, 600 mm col Hg) până la o concentrație de 35 % și apoi se lasă să cristalizeze la temperatura camerei. După centrifugare și recristalizare se obține un acid oxalic tehnic, cu o puritate de 97-99 %, având 1,5 % umiditate și 0,1-0,5 % reziduul la calcinare.

Acidul oxalic p.a. se obține prin recristalizări repetate. La noi în țară, acidul formic și oxalic se obțin la Uzina "Carbosin" - Copșa Mică.

### III.5. Acidul cianhidric.

Acidul cianhidric este un lichid incolor, foarte volatil, cu miros de migdale amare, miscibil în orice proporție cu apa, alcoolul, eterul etilic. Principalele caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tab. III.17.

Tab. III.17. Proprietățile fizico-chimice ale acidului cianhidric.

Temperatura de fierbere . . . . .	25,4°C
Temperatura de topire . . . . .	-13,2°C
Densitatea, $\rho_4^{20}$ . . . . .	0,688 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura critică . . . . .	183,5°C
Presiunea critică . . . . .	55 at
Căldura de ardere . . . . .	158,5 Kcal/mol
Constanta de disociere . . . . .	1,3.10 <sup>-9</sup>
Constanta dielectrică, la 0°C . . . . .	158,1

În stare pură este stabil; impur, în soluții apoase sau alcoolice se descompune autocatalitic și exoterm putînd da naștere la explozii, din care cauză soluțiile de acid cianhidric se stabilizează cu acizi minerali (0,1-0,2 % în greutate față de HCN).

Este extrem de toxic, deci trebuiesc luate măsuri riguroase de protecția muncii în secțiile de obținere sau de prelucrare, precum și la manipulare, depozitare și transport - doza mortală fiind 0,1 g (moarte instantanee).



Cu toate că este o substanță atât de toxică, acidul cianhidric se obține în cantități apreciabile, întrucît în stare liberă sau sub formă de cianuri alcaline are multiple utilizări în practica industrială: la extragerea aurului și argintului din minereuri, la prelucrarea metalelor prin cianurare, în galvanoplastie, în flotație, în medicină, ca insecticid, în obținerea pigmentilor, intermediari în industria chimică, la fabricarea masei plastice (plexiglas), a fibrelor chimice (melana), a cauciucului (Buna N), a Complexanului III etc.

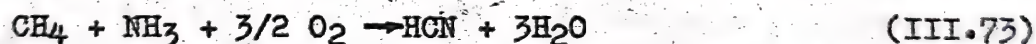
Pe plan mondial există numeroase metode de fabricare a acidului cianhidric, care se pot clasifica fie după sursa de azot ( $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CaCN_2$ ,  $CH_3NH_2$  etc) fie după sursa de carbon (C, CO,  $C_nH_{2n+2}$ ).

În cele ce urmează, ne vom referi numai la metoda din amoniac și metan, care este utilizată și la noi în țară :



$$\Delta G_{1300} = -15,35 \text{ Kcal}$$

Deși constanta de echilibru indică valori convenabile unei aplicații industriale la temperaturi cuprinse între 1000-1100°C, totuși aplicarea metodei sub această formă implică mari greutăți din punct de vedere tehnic și nu este posibilă decît în cazul cînd energia electrică este ieftină. Dacă procesul este condus în prezența aerului (metodă care a fost studiată pentru prima oară de L.Andrusov) :



$$\Delta H_{1300}^\circ = -112,8 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{1300}^\circ = -141,5 \text{ Kcal}$$

cantitatea mare de căldură degajată este suficientă pentru ca procedeul să decurgă autotermic.

Reacțiile secundare sînt oxidarea  $CH_4$  la CO și  $H_2O$  și descompunerea termică a  $NH_3$  și  $CH_4$ , ambii componenți fiind termodinamic nestabili la temperaturile folosite în practică.

Succesul procesului de formare a acidului cianhidric depinde de natura catalizatorului folosit și de viteza de circulație a gazelor de reacție. Cel mai adesea, se folosește un catalizator din sită de Pt sau Pt cu 10 % Rd (pentru a reduce pierderile de catalizator prin volatilizare); reacția se conduce

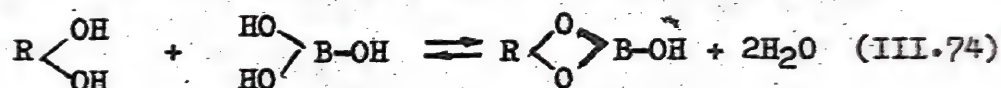


la temperaturi de 900-1000 C, utilizând un amestec de reacție format din 12-13 % CH<sub>4</sub>, 11-12 % NH<sub>3</sub> și circa 75 % aer, care circulă prin reactor cu o viteză de 0,8-1 m/s.

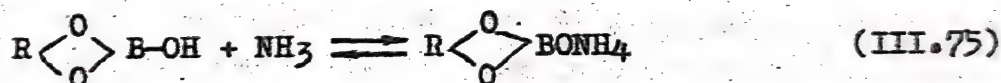
Un randament bun în acid cianhidric și o durată lungă de utilizare a catalizatorului (aprox. 4000 ore) se realizează când metanul folosit conține sub 2% omologi superiori iar amoniacul și aerul sînt bine purificați. În aceste condiții, circa 70% din CH<sub>4</sub> și 60% din NH<sub>3</sub> conținut în amestecul de reacție este transformat în HCN.

Separarea acidului cianhidric și recuperarea amoniacului din gazele de reacție se poate realiza practic prin două variante :

a) In varianta I-a, separarea acidului cianhidric și a amoniacului se realizează prin absorbție într-o soluție apoasă conținînd un complex de polialcool și acid boric. Polialcoolii reacționează cu acidul boric în modul următor :



Amoniacul este reținut de acest complex :



iar acidul cianhidric este absorbit de către apa soluției.

În practică, cea mai întrebuintată este soluția ce conține 8,3 % pentaeritrită [C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>] și 2,5 % acid boric.

Desorbția soluției se realizează în două trepte :

- În prima treaptă, la o temperatură de 88°C și un vid de 254 mm col Hg se produce desorbția acidului cianhidric.
- În treapta a doua, soluția se încălzește la 132°C și la presiuni de 1-1,75 at, pentru a pune în libertate amoniacul.

b) In varianta a II-a, care este utilizată și la noi în țară, amoniacul rezidual este separat din gaze prin spălare cu acid sulfuric, iar acidul cianhidric prin absorbție în apă (fig. III.30).

Depozitarea acidului cianhidric se face în rezervoare prevăzute cu manta prin care circulă solă, pentru a se menține o temperatură scăzută (circa 5°C) spre a evita vaporizarea acidului.

De asemenea, din timp în timp, se verifică dacă soluția



este stabilă și nu a început polimerizarea.

Soluția de sulfat de amoniu, întrucât poate reține 1-2 % acid cianhidric este tratată cu aer cald (5) iar acidul cianhi-

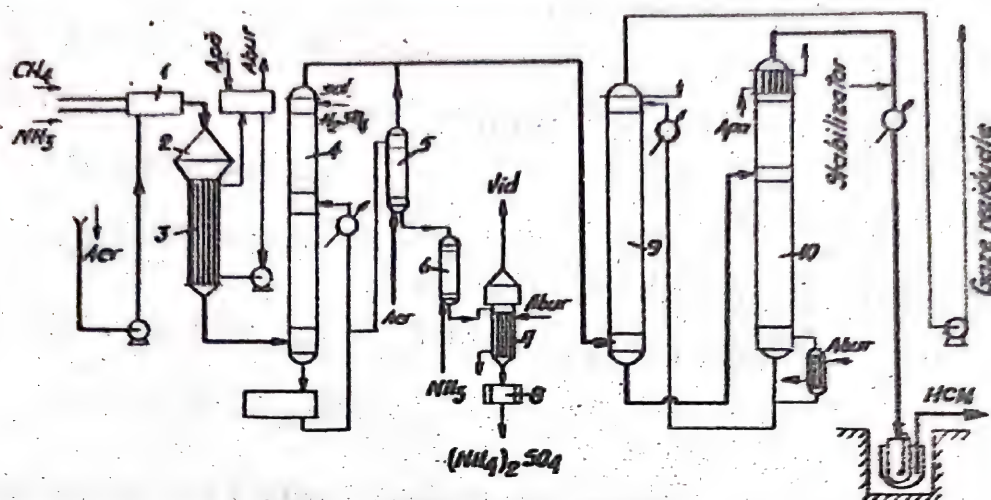


Fig. III.30 Schema de fabricare a acidului cianhidric.

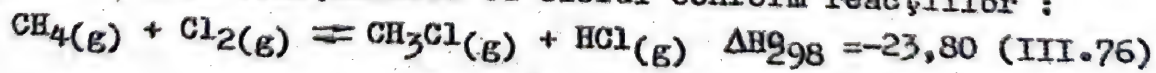
1-amestecător-dozator; 2-reactor; 3-recuperator de căldură; 4-turn de spălare cu acid sulfuric; 5-coloană de desorbție; 6-coloană de neutralizare; 7-evaporator; 8-centrifugă; 9-coloană de absorbție pentru HCN; 10-coloană de rectificare.

dric antrenat este absorbit cu apă, soluția de sulfat este trecută la concentrare (7) și centrifugare (8). Sulfatul de amoniu obținut ca produs secundar, poate fi utilizat drept îngrășămint.

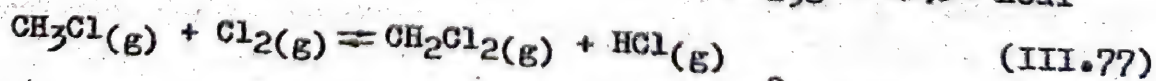
Principalele centre de obținere a acidului cianhidric din țara noastră sînt : Uzinele "N.Teclu"-Copșa Mică, Combinatul de fibre chimice-Săvinești și Combinatul petrochimic-Pitești.

### III.6. Derivați clorurați ai metanului.

Metanul reacționează cu clorul conform reacțiilor :

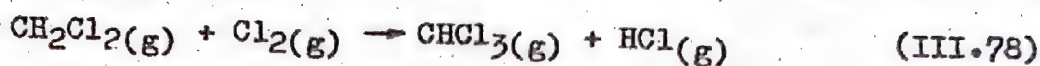


$$\Delta G_{298}^\circ = -23,50 \text{ Kcal}$$



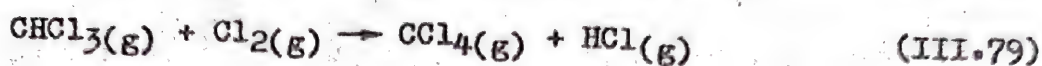
$$\Delta H_{298}^\circ = -23,50 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -22,86 \text{ Kcal}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -25,10 \text{ Kcal}$$

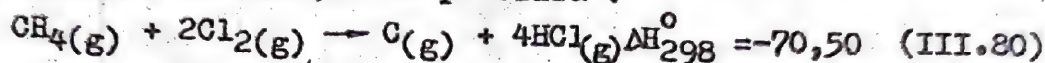
$$\Delta G_{298}^{\circ} = -22,10 \text{ Kcal}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -23,60 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -22,10 \text{ Kcal}$$

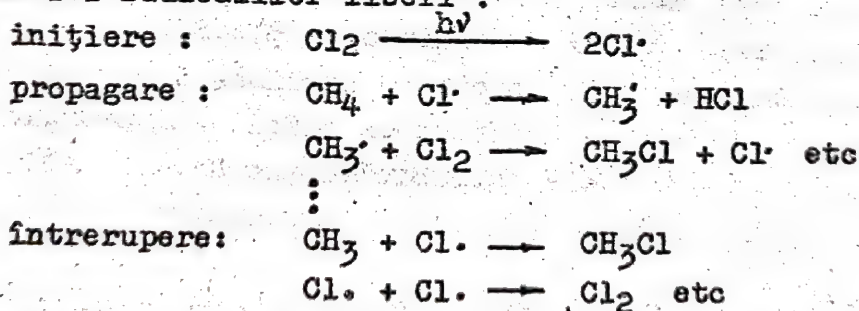
in comparație cu reacția de piroliză :



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -79,10 \text{ Kcal}$$

Deci, din punct de vedere termodinamic reacția de clorurare a metanului este posibilă chiar la temperatură obișnuită; în realitate însă, un amestec de clor și metan nu reacționează la temperatura camerei, dacă este ținut la întuneric; energiile de activare pentru reacțiile (III.76-79) fiind 28.100, 17.200, 18.600 și 14.100 Kcal/mol. Reacția de clorurare poate fi inițiată fotochimic, catalitic sau termic.

În cazul inițierii fotochimice sau cu ajutorul combinațiilor susceptibile de a forma radicali liberi (promotori), clorurarea metanului este o reacție de substituție înlănțuită prin intermediul radicalilor liberi :



Oxigenul este un inhibitor al reacției, pe care o împiedcă chiar în concentrații mici.

Mecanismul clorurării termice sau cu catalizatori de tipul cărbunelui activ este acela al catalizei eterogene, în care suprafața reactorului (peretele) sau a catalizatorului au un rol important.

Pe scară industrială cele mai frecvent aplicate sînt procedeele termice .



Toate reacțiile de clorurare sînt considerate a fi de ordinul II, cu viteze proporționale cu concentrația clorului și a hidrocarburii. După cum se vede din fig. III.31, la clorurarea metanului au loc simultan toate cele patru reacții indicate mai sus, raportul cantitativ dintre produsele de clorurare variînd cu raportul dintre clor și metan introdus în reacție.

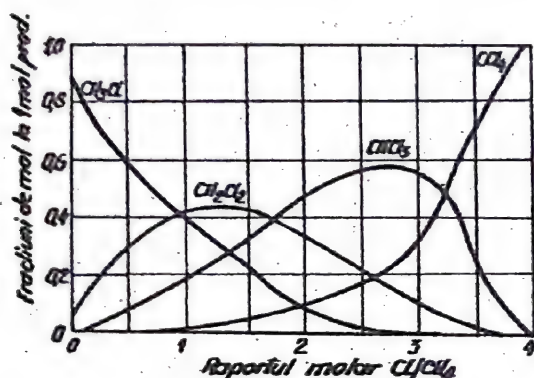


Fig. III.31 Variația compoziției produselor de reacție cu raportul  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ .

Dacă  $\text{CH}_3\text{Cl}$  este produsul principal se folosește un raport  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4 \approx 1/5$ , pentru a minimaliza, pe cît posibil, polisubstitua. Dacă  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  este

produsul principal, se folosește un raport  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  mai mare și  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  poate fi recirculată pînă la maxim 20 % din totalul produsilor; dacă se depășește acest procent se formează o cantitate excesivă de carbon.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  și  $\text{CCl}_4$  sînt produși prin creșterea în continuare a raportului  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4$  (însă în așa fel încît clorul să fie complet consumat sub condițiile procesului) și prin recircularea produselor obținute. În plus, cantități apreciable de  $\text{CCl}_4$  pot fi, de asemenea, recirculate ca diluant în scopul de a regla temperatura de reacție. În acord cu valorile menționate mai sus pentru reacțiile de clorurare succesivă a metanului, căldura reacției globale :



este de circa - 96 Kcal/mol; aceasta reprezintă o cantitate apreciabilă de căldură în unitatea de timp, datorită vitezelor mari ale procesului și deci greu de eliminat. Pentru a se putea menține temperatura optimă de clorurare ( $400-480^\circ\text{C}$ ) conducerea procesului și construcția reactorului (fig. III.32) au pus probleme deosebite pentru tehnică.

Un procedeu industrial de clorurare termică a metanului este arătat în fig. III.32.

Metanul (puritate 99,5 % și lipsit de urme de etenă), clorul și compuşii organici recirculați se introduc pe la partea

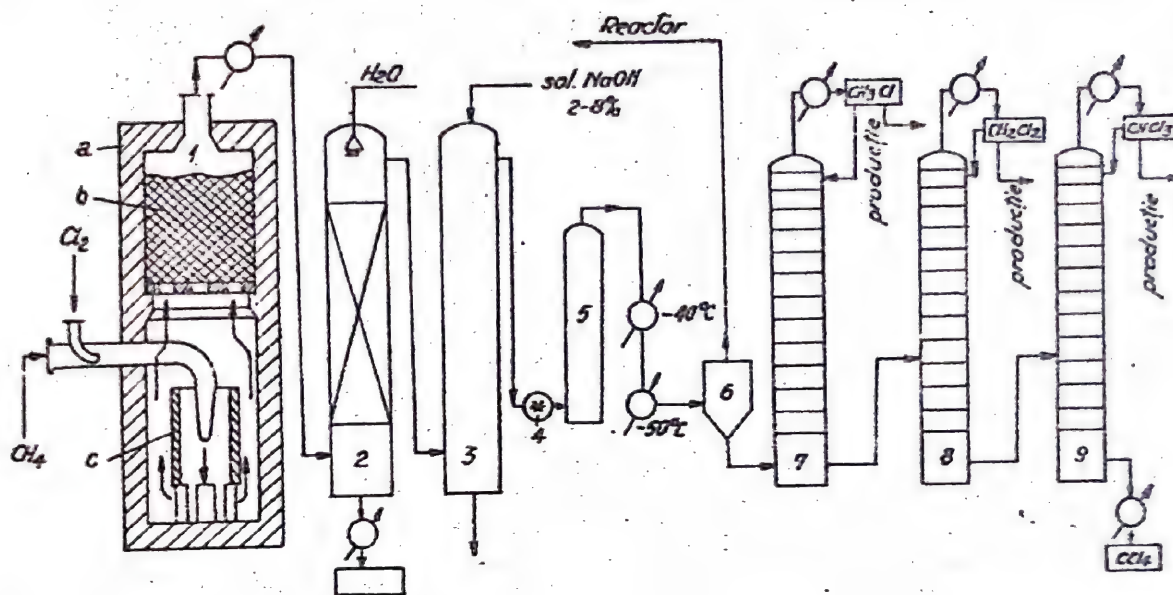


Fig. III.32 Schema instalației de clorurare a  $\text{CH}_4$   
 1-reactor (a-căptușeală refractară; b-material de umplu-  
 tură; c-cilindru interior de ceramică); 2-coloane de ab-  
 sorbție; 3-scruber; 4-suflantă; 5-instalație de uscare;  
 6-separator; 7,8,9-coloane de fracționare.

inferioară în reactorul cilindric; acesta este confecționat din oțel căptușit cu email antiacid și prevăzut la partea superioară cu umplutură de inele Raschig (confecționată din grezie antiacidă), pentru a asigura timpul de contact necesar. Produsele de reacție sînt introduse în turnurile de spălare (2), care de asemenea sînt confecționate din oțel căptușit cu email antiacid și umplute cu inele Raschig. Soluția de acid clorhidric rezultată, după o prealabilă neutralizare este de cele mai multe ori evacuată la canal. Amestecul de reacție, după neutralizare cu soluții diluate de sodă (3) este comprimat pînă la 1,3 at cu ajutorul suflantei (4) și trecut în instalația de răcire; derivații clorurați ai metanului condensează total la  $-50^\circ\text{C}$ , iar metanul nereacționat, din separatorul (6), este reintors în circuit. Separarea amestecului de derivați clorurați se realizează prin distilarea succesivă a condensului, într-o instalație formată din trei coloane de rectificare (7,8,9).

În prezent, clorurarea directă a metanului prezintă procedeul cel mai general de obținere a derivaților clorurați. Procedeul prezintă însă următoarele dezavantaje :



- circa jumătate din clorul consumat se pierde ca subprodus (HCl);

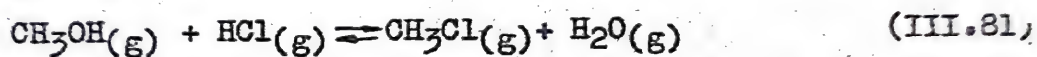
- prețul metanului variază considerabil de la țară la țară, depinzând de accesibilitatea gazelor naturale.

În cazul când metanul este scump, este necesară valorificarea acidului clorhidric format, prin reacții de hidroclorurare sau oxiclорurare.

În practica industrială, există totuși și alte procedee pentru fabricarea derivaților clorurați ai metanului; unele dintre acestea vor fi discutate în continuare odată cu domeniile de utilizare ale derivaților obținuți.

#### Clorura de metil.

Este obținută, de asemenea, prin reacția metanolului cu acid clorhidric :



$$\Delta H_{298}^0 = -7,20 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -7,20 \text{ Kcal}$$

Reacția poate fi condusă fie în fază de vapori, la 350-450°C în prezență de gel de aluminiu sau oxid de zinc (drept catalizator), fie în fază lichidă la 100-150°C, în prezență de clorură de zinc. Randamentul este sub 95%. Principalul avantaj al procesului este acela că permite folosirea acidului clorhidric, care se obține ca produs secundar în diverse procese de clorurare; principalul dezavantaj este prețul de cost mai ridicat al metanolului decât al metanului. În prezent, numai o mică parte din producția mondială de clorură de metil se obține după această metodă.

Clorura de metil se prezintă sub forma unui gaz incolor, cu miros caracteristic (slab dulceag); constantele fizico-chimice sînt prezentate în tab. III.18.

Principală folosire a clorurii de metil este ca agent de metilare în sinteza organică și la prepararea clor-metilsilanilor  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2, \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \text{ și } (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}]$  care sînt produși intermediari importanți în obținerea siliconilor. Se mai utilizează ca agent frigorigen (deși, în mare, aceasta a fost înlocuită cu freon), ca anestezic local, ca dizolvant în polimerizări la temperaturi scălute și la obținerea de aerosoli folosiți în agricultură.

Tab. III.18 | Caracteristicile fizico-chimice ale derivațiilor clorurați ai metanului.

Nr. crt.	Caracteristica:	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>
1.	Greutatea moleculară	50,49	84,94	119,39	153,84
2.	Temperatura de topire, în °C	-97,7	-96,7	-63,5	-22,9
3.	Temperatura de fierbere, în °C	-23,7	40,1	61,2	76,7
4.	Căldura de evaporare, în Kcal/Kg	102	78,72	60,64	46,12
5.	Căldura specifică, în Kcal/Kg.°C				
	- lichid (la 20°C)	0,3864	0,2764	0,2332	0,2028
	- vapori (la p.f.)	0,1870	0,1578	0,1451	0,1440
6.	Temperatura critică, în °C	143,1	235,0	262,5	283,1
7.	Presiunea critică, în Kg/cm <sup>2</sup>	68,1	62,9	55,6	46,5
8.	Greutatea specifică				
	-lichid (la 20°C), în Kg/l	0,921	1,325	1,488	1,592
	-vapori (la p.f.), în Kg/m <sup>3</sup>	2,558	3,405	4,372	5,508
9.	Solubilitatea în apă la 25°C, în g/Kg	4,02	16,7	9,3	1,16
10.	Solubilitatea apei la 25°C, în g/Kg	0,725	1,656	0,565	0,08
11.	Indicele de refracție, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	-	1,4244	1,455	1,460

Clorura de metilen.

Pe plan mondial, cantități mici de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se fabrică și prin clorurarea CH<sub>3</sub>Cl, care după cum am văzut se poate obține din metanol, însă cea mai mare cantitate se obține direct prin clorurarea metanului.

Se prezintă sub forma unui lichid incolor, cu miros caracteristic (tab.III.18), neinflamabil, care este utilizat în special ca solvent în industria de lacuri și vopsele, ca sol-



vent de extracție (fiind un bun dizolvant pentru grăsimi, rășini naturale și sintetice, alcaloizi etc), ca solvent în tehnologia fibrelor de triacetat de celuloză și în unele metode de curățire a metalelor.

#### Cloroformul.

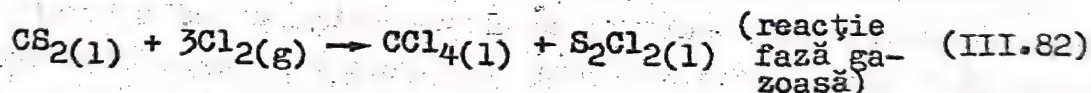
O cantitate mică de cloroform se mai obține și prin reacția acetonei cu hipocloritul de calciu. Totuși acest proces este foarte scump în ceea ce privește materia primă, de aceea a fost înlocuit treptat cu procedeul prin clorurarea metanului.

Cloroformul este un lichid neutru, cu miros dulceag; nu arde, dar în flacără formează cantități apreciabile de fosgen. De asemenea, sub acțiunea luminii și umezelii se poate oxida dând acid clorhidric, apă și fosgen; autooxidarea este împiedecată prin adăugare de stabilizatori (alcool etilic absolut). Cu apa, alcoolul metilic, acidul formic, acetona etc formează amestecuri azeotrope (v. partea I-a, anexa 13). Principalele caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tab. III.18.

Cloroformul este utilizat în medicină ca anestezic și în industria chimică: solvent selectiv (este un bun dizolvant pentru grăsimi, rășini, sulf etc) intermediar în obținerea derivaților fluorurați (diflor-clor metanul și tetraflor etilena), la fabricarea penicilinei și a altor antibiotice etc.

#### Tetraclorura de carbon.

Cantități importante de tetraclorură de carbon, se obțin prin clorurarea sulfurii de carbon, conform reacției :



$$\Delta H_{298}^0 = -68,20 \text{ Kcal}$$

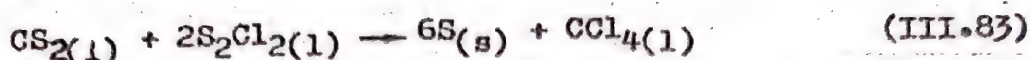
$$\Delta G_{298}^0 = -45,18 \text{ Kcal}$$

Reacția este puternic exotermă; se conduce la temperatura camerei în fază lichidă, folosind un reactor prevăzut cu răcire. Clorul gazos este barbotat prin soluția de CS<sub>2</sub> în CCl<sub>4</sub>, în prezență de fier fin divizat drept catalizator.

Din produsele de reacție tetraclorura de carbon este separată prin distilare, neutralizată, uscată și supusă purificării prin rectificare.

Reziduul rămas de la distilare, conține circa 8% S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> care este supusă tratării cu o nouă cantitate de CS<sub>2</sub>, în concordanță cu reacția :





$$\Delta H_{298}^0 = -25,5 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -2,19 \text{ Kcal}$$

Reacția este condusă în fază lichidă la circa 70-85°C ; produsul este separat prin distilare, iar sulful rezultat, ca subprodus poate fi recirculat la obținerea sulfurii de carbon.

Tetraclorura de carbon este un lichid incolor, cu miros specific eteric (deosebit de al cloroformului), este neinflamabilă și stabilă la temperatura camerei chiar în prezența aerului și a luminii. Formează amestecuri azeotrope cu apa, alcoolul metilic, alcoolul etilic, acetona etc.

Principalele proprietăți sînt prezentate în tab. III.18.

### III.7 Sulfura de carbon.

Este un lichid incolor, mobil, foarte volatil, extrem de inflamabil (se aprinde chiar cînd vine în contact cu obiecte calde, de exemplu o conductă prin care trece abur supraîncălzit); are:  $d_4^{20} = 1,263$ ,  $n_D^{20} = 1,6376$ , p.t. = -111,6°C și p.f. = 46,25°C, temperatura critică 273°C, temperatura de autoaprindere 100°C.

Este sensibilă la lumina difuză a soarelui care în cîteva zile o îngălbenește; sulfura de carbon tehnică are inițial culoarea gălbuie și miros neplăcut (cea pură e aproape fără miros). Arde cu flacără albastră; vaporii săi în amestec cu aerul sau oxigenul pot forma un amestec exploziv - limitele de explozie sînt foarte largi: 1-50 p CS<sub>2</sub> pentru 100 p. aer

Este ușor solubilă în alcool absolut, eter, benzen, tetraclorură de carbon, cloroform, uleiuri; este greu solubilă în apă, însă la temperaturi joase poate forma cu apa un hidrat solid.

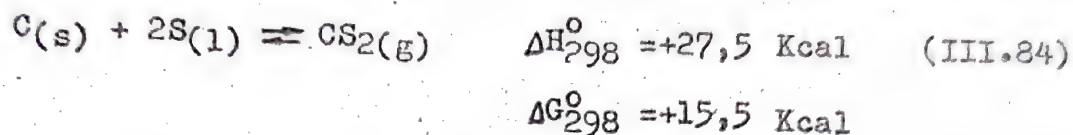
Principala utilizare a sulfurii de carbon (circa 80% din producția mondială) este la obținerea celulozei regenerate (fibra viscoasă și celofan).

Se utilizează de asemenea, la fabricarea tetraclorurii de carbon (circa 15 % din producția mondială), ca insecticid în agricultură, ca solvent în extracția uleiurilor, a grăsimilor, rășinilor sau ca dizolvant pentru sulf, iod, fosfor, cauciuc; ca intermediar la prepararea unor acceleratori de vulca-



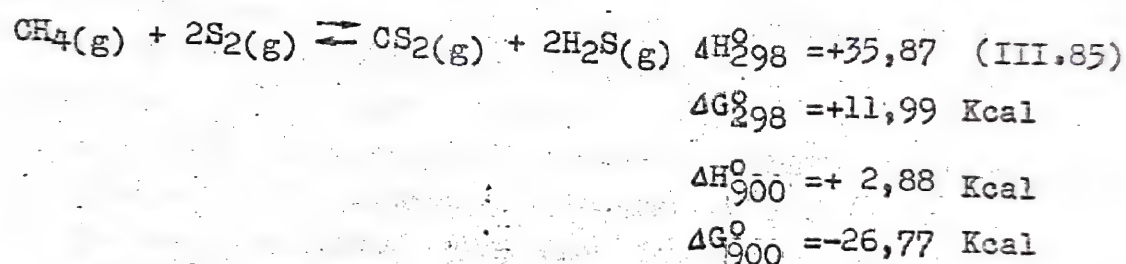
nizare sau ca atare în vulcanizarea cauciucului la rece, ca agent de flotație, la obținerea de coloranți, produse farmaceutice, pesticide etc. În stare anhidră, ne reacționând cu halogenii, face posibilă utilizarea ei ca dizolvant în unele reacții de bromurare sau clorurare.

Metoda clasică de fabricare a sulfurii de carbon este prin interacțiunea directă a sulfurii cu carbonul (cocs), la 900°C, conform reacției :



După tipul de reactor folosit se cunosc două procedee de fabricație : procedeul cu retortă și procedeul electrotermic (cuptor cu arc).

În prezent însă, cele mai multe fabrici de sulfură de carbon folosesc metanul ca sursă de carbon; reacția este :



După cum se știe, actualmente se consideră că în stare de vapori există un echilibru între moleculele de S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub> și S<sub>8</sub>. Totuși, valorile cinetice arată că reacția poate fi corelată în raport cu o reacție de ordinul doi între CH<sub>4</sub> și S<sub>2</sub> (sulf diatomic). Energiile de activare au fost apreciate la 34,400 și 38,300 Kcal/mol. La temperaturile folosite în practică echilibrul este complet deplasat spre dreapta.

Procesul constă din următoarele: vaporii de sulf (se folosește un exces de circa 5-10%) în amestec cu metanul (puritatea peste 99%), după ce au fost preîncălziți la circa 600-700°C, sînt introduși într-un reactor special, confecționat din oțel cu un conținut ridicat de crom, în care se află catalizatorul (aluminosilicat sintetic activat). Produsele de reacție sînt răcite, iar sulful netransformat este recuperat prin spălare cu sulf lichid. Din gaze sulfura de carbon este separată prin absorbție-desorbție, folosind drept solvent selectiv ulei mineral, iar produsul brut este purificat prin rectificare.

Gazul separat din secția de absorbție, întrucât conține peste 90% H<sub>2</sub>S, este convertit la sulf elementar prin oxidare controlată, folosind bauxită drept catalizator.

Randamentul în sulfură de carbon este de 85-90% bazat pe CH<sub>4</sub> și 91-92% bazat pe sulf.

Stecarea sulfurii de carbon se face în vase de sticlă, de fier, de aluminiu, porțelan, teflon. Sulfura de carbon fiind mai densă decât apa și greu solubilă în aceasta, uneori se stachează și se transportă sub un strat de apă.

Fiind toxică (acționează asupra sistemului nervos central și asupra pielii) și inflamabilă, în secțiile de obținere, la manipulare ca și în secțiile de prelucrare trebuie luate măsuri speciale privind protecția muncii.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Drimuș I., Spiliadis A., Stoica R. - Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Ed. tehnică, București, 1962.
2. Drimuș I., Spiliadis A., Mateescu M. - Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Ed. tehnică, București, 1968, vol.3, pag.132-171.
3. Florescu M. - Industria chimică și petrechimică din România. Ed. tehnică, București, 1972, pag.131-148.
4. Henglein F.A. - Chemical Tehnology. Pergamon Press-London, 1969, pag.426-433, 580-582, 600-603.
5. Kirk E.R., Othmer F.D. - Encyclopedia of chemical Tehnology, The interscience encyclopedia, New-York, 1956, vol.1, ed.IV-a, pag.101-122; 1954, vol.3, pag.34-68; 1951, vol.6, pag.857-882; 1952, vol.9, pag.31-60, 661-674.
6. Iovu M. - Industrii chimice. Ed.did. și pedagogică, București, 1972, pag.315-333.
7. Moukhlenov P.I., Keuznetov A.D., ș.a. - Technologie chimique générale, Edit. Ecole supérieure, Moscou, 1969.
8. Nenitescu D.C. - Chimie organică, Ed.did. și pedagogică, București, 1973, vol.L.
9. Nicolescu I., Ababi V., Kulcsar C. - Tehnologie chimică generală, Ed.tehnică, București, 1960.



10. Popa A., Corlăţeanu E. - Tehnologie chimică generală, partea I-a, Centrul de multiplicare, Univ.Iaşi, 1972.
11. Săndulescu Gh., Rîscă M. - Introducere în tehnologia produselor petrochimice, Ed.tehnică, Bucureşti, 1958.
12. Scandac I., Boreş M. - Tehnologie proceselor chimice. Ind.petroliară şi petrochimică, Reprografia Univ. din Craiova, 1973.
13. Shreve N.R. - Chemical Engineering Series. Mc. Graw-Hill, Book-company, Third Edition, London, 1967, pag. 84-88, 100-105, 116-119, 124-130, 798-800.
14. Stephenson M.R. - Introduction to the chemical Process Industries, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1966, pag.270-320.
15. Sandru I. - România, geografia economică, Ed.did.şi pedagogică, Bucureşti, 1975, pag. 99-101.
16. Vintu V. - Elemente de tehnologie chimică organică, Ed.tehnică, Bucureşti, 1954, pag.19-44, 177-190.
17. Vintu V. - Tehnologie petrochimică, Ed.did. şi pedagogică, Bucureşti 1964, pag.105-143, 156-161, 294-297.
18. Volfkovici I.S., Rogovin A.Z., Rudenko P.I., Smannikov V.I. - Obşcia himiceskaia tehnologhia. Goshimisdatsat Moskva, 1959, tom.II, pag.330-368, 433-443, 1959, pag. 433-443.
19. Winnecker K., Weingaertner E. - Tehnologie chimică organică, Ed.tehnică, Bucureşti, 1958, vol.I, pag. 514-573, 1958, vol.2, pag.367-495.
20. x x x Directivele Congresului al XI-lea al P.C.R., Ed.politică, Bucureşti, 1974, pag.16.
21. x x x Anuarul statistic R.S.R.- Direcţia centrală de statistică, Bucureşti, 1973, vol.1.
22. x x x Lexiconul tehnic român, Ed.tehnică, Bucureşti, 1957, vol.1, pag. 47-52.
23. x x x Manualul inginerului chimist, Ed.tehnică, Bucureşti, 1958, vol.VI, pag.1017-1246.

- |     |   |   |   |   |
|-----|---|---|---|---|
| 24. | x | x | x | Revista de chimie, 20, 1969, pag.122-139, 295, 455, 456, 521, 711, 774. |
| 25. | x | x | x | Revista de chimie, 21, 1970, pag.120, 187, 287.                         |
| 26. | x | x | x | Revista de chimie, 22, 1971, pag. 55, 57, 161, 315, 571, 744.           |
| 27. | x | x | x | Revista de chimie, 24, 1973, pag.225, 485, 603, 785, 789, 857.          |
| 28. | x | x | x | Revista de chimie, 25, 1974, pag.78, 166.                               |
| 29. | x | x | x | Revista de chimie, 26, 1975, pag.173, 629, 1045.                        |
| 30. | x | x | x | Revista de chimie, 27, 1976, pag.177.                                   |



CUPRINS

Prefață . . . . .	pag .
Capitolul I. PRELUCRAREA CHIMICA A CARBUNILOR NATURALI.	
I.1. Generalități . . . . .	1
I.1.1. Compoziția și proprietățile cărbunilor naturali . . . . .	2
I.1.2. Clasificarea cărbunilor . . . . .	5
I.1.2.1. Clasificarea după substanța genetică . . . . .	5
I.1.2.2. Clasificarea pe baza structurii petrografice , . . . . .	5
I.1.2.3. Clasificarea după stadiul de incarbonizare și după proprietățile de utilizare . . . . .	6
I.1.2.4. Clasificarea internațională a huilelor . . . . .	8
I.2. Industrializarea chimică a cărbunilor naturali . . . . .	10
I.2.1. Pirogenarea cărbunilor naturali . . . . .	10
I.2.1.1. Considerații teoretice . . . . .	10
I.2.1.2. Semicocsificarea cărbunilor . . . . .	14
I.2.1.2.1. Materii prime . . . . .	14
I.2.1.2.2. Cuptoare pentru semicocsificarea cărbunilor . . . . .	15
I.2.1.2.3. Caracterizarea produselor rezultate prin semicocsificarea cărbunilor . . . . .	19
I.2.1.3. Cocsificarea cărbunilor . . . . .	22
I.2.1.3.1. Materia primă folosită în cocsificare . . . . .	24
I.2.1.3.2. Cuptoare de cocsificare . . . . .	25
I.2.1.3.3. Caracteristicile și domeniile de utilizare ale cocsului . . . . .	27
I.2.1.3.4. Procedee moderne pentru cocsificarea cărbunilor neaglutinanți . . . . .	28
I.2.1.4. Separarea produselor din gazul brut de cocserie . . . . .	30
I.2.1.4.1. Separarea și prelucrarea gudronului . . . . .	32



I.2.1.4.2.	Separarea amoniacului din gazul de cocserie . . . . .	38
I.2.1.4.3.	Separarea bazelor piridinice ușoare . . . . .	40
I.2.1.4.4.	Separarea și prelucrarea benzenului brut . . . . .	42
I.2.1.4.5.	Epurarea finală a gazului de cocserie. . . . .	45
I.2.2.	Oxidarea parțială a cărbunilor (gazeificare) . . . . .	51
I.2.2.1.	Gazeificarea cu aer (gaz de aer) . . . . .	52
I.2.2.2.	Gazeificarea cu vapori de apă . . . . .	55
I.2.2.3.	Gazeificarea cu aer și vapori de apă (gaz mixt) . . . . .	58
I.2.2.4.	Gazeificarea cu oxigen și vapori de apă, la presiune normală. . . . .	59
I.2.2.5.	Gazeificarea cu oxigen și vapori de apă, sub presiune . . . . .	59
I.2.2.6.	Gazogene și instalații de gazeificare. . . . .	60
I.2.2.6.1.	Gazogen cu strat de combustibil. . . . .	60
I.2.2.6.2.	Gazogen cu pat fluidizat de combustibil. . . . .	62
I.2.3.	Hidrogenarea cărbunilor. . . . .	63
I.2.3.1.	Obținerea combustibililor lichizi. . . . .	63
I.2.3.2.	Obținerea hidrocarburilor aromatice (BTX). . . . .	68
I.2.3.3.	Metode moderne de gazeificarea cărbunilor- metanizarea- . . . . .	70
I.2.3.3.1.	Procedee pentru metanizarea cărbunilor în două stadii . . . . .	70
I.2.3.3.2.	Hidrogazeificarea cărbunilor . . . . .	73
	Bibliografie . . . . .	74
 Capitolul II. PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI.		
II.1.	Generalități . . . . .	77
II.2.	Compoziție și proprietăți . . . . .	78
II.2.1.	Compoziție . . . . .	78
II.2.2.	Proprietăți fizice . . . . .	82
II.3.	Clasificarea țițeiurilor . . . . .	84
II.4.	Prelucrarea țițeiului . . . . .	86
II.4.1.	Desalinarea țițeiului . . . . .	88
II.4.2.	Distilarea primară (D.A) . . . . .	89
II.4.3.	Distilarea păcurii la presiune scăzută - distilare secundară (D.V). . . . .	97



II.4.4.	Cracarea termică . . . . .	101
II.4.5.	Reducerea de viscozitate . . . . .	109
II.4.6.	Cocsarea . . . . .	109
II.4.7.	Cracarea catalitică . . . . .	112
II.4.7.1.	Mecanismul de reacție . . . . .	112
II.4.7.2.	Factorii procesului de cracare catalitică. . .	116
II.4.7.3.	Instalații de cracare catalitică . . . . .	121
II.4.8.	Hidrocracarea . . . . .	123
II.4.9.	Reformarea catalitică . . . . .	126
II.4.9.1.	Considerații teoretice . . . . .	126
II.4.9.2.	Instalații industriale . . . . .	134
II.4.9.2.1.	Procedeele de hidrofinare . . . . .	134
II.4.9.2.2.	Procedeele de platformare . . . . .	135
II.4.9.3.	Separarea hidrocarburilor aromatice. . . . .	138
II.4.10.	Izomerizarea și alchilarea . . . . .	142
II.4.10.1.	Izomerizarea . . . . .	142
II.4.10.2.	Alchilarea . . . . .	145
II.4.11.	Rafinarea produselor petroliere. . . . .	149
II.4.11.1.	Rafinarea cu acid sulfuric și hidroxid de sodiu . . . . .	151
II.4.11.2.	Rafinarea cu plumbit de sodiu. . . . .	153
II.4.11.3.	Rafinarea cu hipoclorit de sodiu . . . . .	155
II.4.11.4.	Rafinarea cu clorură cuprică . . . . .	155
II.4.11.5.	Hidrofinarea . . . . .	156
II.4.11.5.1.	Chimismul hidrofinării . . . . .	156
II.4.11.5.2.	Factorii de hidrofinare. . . . .	160
II.4.11.5.3.	Instalații industriale . . . . .	162
II.4.11.5.4.	Autohidrofinarea . . . . .	162
II.4.11.6.	Rafinarea prin extracție cu solvenți selectivi . . . . .	163
II.4.11.6.1.	Generalități . . . . .	163
II.4.11.6.2.	Solventarea benzinelor . . . . .	166
II.4.11.6.3.	Solventarea fracțiunilor de petrol și motorină . . . . .	167
II.4.11.6.4.	Solventarea uleiurilor . . . . .	169
II.4.11.6.5.	Obținerea parafinei și a cerezinei comerciale . . . . .	173
II.4.11.7.	Rafinarea prin adsorbție . . . . .	174
II.4.11.7.1.	Separarea n-alcanilor pe site moleculare. . .	176
II.4.11.8.	Rafinarea prin cristalizare aductivă . . . . .	177
	Bibliografie . . . . .	181



### Capitolul III. CHIMIZAREA GAZULUI METAN.

III.1.	Generalități . . . . .	184
III.2.	Negrul de fum . . . . .	187
III.2.1.	Compoziție, proprietăți, clasificare. . . . .	187
III.2.2.	Metode de obținere din gaze naturale . . . . .	188
III.2.2.1.	Considerații teoretice . . . . .	188
III.2.2.2.	Tehnologia negrului de fum după procedeul canalelor . . . . .	191
III.2.2.3.	Tehnologia negrului de fum după procedeul furnalelor . . . . .	193
III.2.3.	Negru de fum din hidrocarburi lichide. . . . .	195
III.2.4.	Granularea negrului de fum . . . . .	196
III.3.	Acetilena . . . . .	197
III.3.1.	Proprietăți și domenii de utilizare. . . . .	197
III.3.2.	Metode de obținere . . . . .	197
III.3.2.1.	Fabricarea acetilenei din carbură de calciu . . . . .	199
III.3.2.2.	Fabricarea acetilenei din n-alcani inferiori . . . . .	200
III.3.2.2.1.	Considerații teoretice . . . . .	200
III.3.2.2.2.	Procedeul termooxidativ (Procedeul Sachse) . . . . .	205
III.3.2.2.3.	Procedeul regenerativ (Procedeul Wulff) . . . . .	207
III.3.2.2.4.	Procedeul electrocracării (Procedeul Hüls) . . . . .	208
III.3.2.2.5.	Obținerea acetilenei în plasmă . . . . .	209
III.3.2.3.	Obținerea acetilenei prin combustie sumersă a țigăiului . . . . .	211
III.3.2.4.	Separarea acetilenei din gazele de reacție . . . . .	212
III.4.	Gazul de sinteză . . . . .	213
III.4.1.	Metode de obținere . . . . .	215
III.4.1.1.	Convesia metanului cu vapori de apă sau bioxid de carbon . . . . .	215
III.4.1.2.	Oxidarea parțială a metanului cu oxigen . . . . .	219
III.4.1.3.	Oxidarea parțială a metanului, simultan cu conversia cu vapori de apă . . . . .	219



III.4.2.	Domenii de utilizare . . . . .	220
III.4.2.1.	Hidrocarburi din gaz de sinteză (procedeul Fischer-Tropsch). . . . .	220
III.4.2.2.	Alcoolul metilic . . . . .	225
III.4.2.2.1.	Aldehida formică . . . . .	233
III.4.2.3.	Alcooli alifatici superiori . . . . .	242
III.4.2.3.1.	Sinteza alcoolilor alifatici superiori prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune înaltă . . . . .	242
III.4.2.3.2.	Sinteza alcoolilor alifatici superiori prin hidrogenarea oxidului de carbon la presiune medie . . . . .	245
III.4.2.3.3.	Sinteza "Oxo" . . . . .	245
III.4.2.4.	Acidul formic și acidul oxalic . . . . .	253
III.4.2.4.1.	Separarea oxidului de carbon din gaz de sinteză . . . . .	254
III.4.2.4.2.	Obținerea formiatului de sodiu . . . . .	256
III.4.2.4.3.	Obținerea acidului formic . . . . .	257
III.4.2.4.4.	Obținerea acidului oxalic . . . . .	258
III.5.	Acidul cianhidric . . . . .	260
III.6.	Derivați clorurați ai metanului . . . . .	263
III.7.	Sulfura de carbon . . . . .	270
	Bibliografie . . . . .	272